

Charakterisierung teilkristalliner und gealterter
Polymersysteme
mittels Terahertz-Spektroskopie

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Stefan Sommer, M. Sc.
aus Frankenberg (Eder)

Marburg (Lahn), 2017

Vom Fachbereich Physik der Philipps-
Universität Marburg als Dissertation
angenommen am: 30.11.2017

Erstgutachter:

Prof. Dr. rer. nat. Martin Koch
(Philipps-Universität Marburg)

Zweitgutachter:

Prof. Dr.-Ing. Frank Ehrig
(Hochschule für Technik Rapperswil)

Tag der mündlichen Prüfung:

15.12.2017

Hochschulkennziffer:

1180

Wissenschaft: Es ist nicht ihr Ziel,
der unendlichen Weisheit eine Tür zu öffnen,
sondern eine Grenze zu setzen dem unendlichen Irrtum.

Bertold Brecht

Vorwort

„Terahertz“ – Eine Begrifflichkeit, die mich in den letzten Jahren täglich begleitet hat und doch nur einen Frequenzbereich des elektromagnetischen Spektrums beschreibt. Von Vielen belächelt und als uninteressant abgestempelt, ist es doch nur ein Synonym für den oftmals als ereignislos beschriebenen Bereich der langwelligen Fern-Infrarotstrahlung.

Bereits während meiner Zeit als Masterstudent faszinierten mich die Möglichkeiten der Untersuchung von Kunststoffen mit dieser noch jungen Technologie und das Interesse an einem tiefergehenden Verständnis über die Möglichkeiten der Strukturaufklärung von Polymeren mittels Terahertzwellen wuchs. In meiner Promotionszeit in der AG Experimentelle Halbleiterphysik an der Philipps-Universität Marburg konnte ich ein tiefergehendes Wissen über diese Technologie gewinnen.

Vielen gebührt mein Dank, leider kann ich jedoch nicht alle nennen. Ein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Prof. Dr. Martin Koch für die fachliche Betreuung meiner Arbeit sowie die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe. Ich schätze es sehr, dass ich auf einem solch interdisziplinären Forschungsgebiet frei arbeiten durfte, viele lehrreiche Erfahrungen sammeln konnte und mir das Vertrauen entgegengebracht wurde Neues auszuprobieren.

Herrn Prof. Dr. Frank Ehrig von der Hochschule für Technik Rapperswil möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens danken. Die Gespräche im Rahmen verschiedener Veranstaltungen und auf Messebesuchen eröffneten mir die Möglichkeit, Kunststoffe auch aus der Sichtweise der industriellen Verarbeitung zu verstehen.

Den weiteren Mitgliedern der Prüfungskommission, Herrn Prof. Dr. Sergei Baranovski und Herrn Prof. Dr. Knut Drescher gilt ebenfalls mein Dank, dass sie sich Zeit genommen haben, diese interdisziplinäre Arbeit zu beurteilen.

Ein herzliches Dankeschön gilt Herrn Dr. Bernd M. Fischer vom Deutsch-Französischen Forschungsinstitut Saint-Louis. Die vielen fachlichen Gespräche und unzähligen Diskussionsrunden förderten und motivierten mich stets. Dank auch an seinen Mitarbeitern, Dr. Sebastian Engelbrecht und Kai Tybussek, welche vergleichende, zerstörende Messungen an einigen Prüfkörpern durchführten.

Hervorheben möchte ich besonders die Unterstützung der Mitarbeiter der AG Experimentelle Halbleiterphysik. Dank der Hilfe meiner Kolleginnen und Kollegen konnten technische Probleme schnellstmöglich und unkompliziert behoben werden. Namentlich möchte ich Herrn Dr. Stefan Busch und Herrn Arno Rehn für ihre Hilfestellungen bei Fragen zur Programmierung und Auswertung danken. Herrn Dr. Marco Reuter gilt ebenfalls mein Dank als stetiger Ansprechpartner bei technischen Problemen mit den THz-Systemen. Frau Eva-Maria Stübling, M. Sc. gilt mein Dank für die Unterstützung bei den vielen zu bearbeitenden Projekten und

Messaufgaben. Besonders möchte ich mich bei Herrn Jan Ornik, M. Sc. für die vielen konstruktiven Gespräche über die Realisierung von Messaufbauten bedanken. Den übrigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe gilt mein Dank für die stets motivierenden Worte und den regen Gedankenaustausch. Ein besonderer Dank gilt dem Werkstatt-Team des Fachbereichs Physik, namentlich Herrn Rüdiger Rink.

Ohne die zahlreichen Kooperationen wären viele der in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse nicht realisierbar gewesen. Stellvertretend für die Unterstützung der Mitarbeiter des Lehrstuhls für Biomaterialien und Polymerwissenschaften der TU Dortmund möchte ich Herrn Dr. Frank Katzenberg danken. Ohne seinen Einsatz bei der Probenpräparation wären die Ergebnisse der kristallographischen Untersuchungen nicht möglich gewesen. Frau PD Dr. Alina Adams vom Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen gilt ebenfalls mein Dank für die Bereitstellung von weichmacherhaltigen PVC-Proben. Auch den Mitarbeitern der Firma Günther Heisskanaltechnik GmbH, namentlich Herrn Marco Kwiatkowski gilt mein Dank für die Konstruktion, Simulation und Fertigung der Temperaturmesszelle.

Bei meinen Verwandten und meinen Freunden möchte ich mich für die motivierenden Worte und die nötige „Ablenkung“ während meiner Promotionszeit außerhalb des Büros bedanken.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei meinen Eltern, Siegrid und Georg Sommer und meiner Freundin Wiebke Obermann für die liebevolle Unterstützung während meiner Promotionszeit. Ohne euer Verständnis, den mir gegebenen Rückhalt und die uneingeschränkte Unterstützung in jeder Lebenslage, hätte ich diesen Weg nicht einschlagen können. Euch ein herzliches Dankeschön.

Burgwald, im August 2017

Stefan Sommer

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1. Einleitung – Potential der Terahertz-Spektroskopie..... | 1 |
| 1.1 Terahertz-Spektroskopie – Entdeckung und Erschließung | 1 |
| 1.2 Aufbau und Ziele dieser Arbeit..... | 5 |
| 2. Grundlagen der Polymerphysik..... | 7 |
| 2.1 Molekulare Struktur und Morphologie von Polymeren..... | 8 |
| 2.1.1 Struktur von Polymeren | 11 |
| 2.1.2 Bestimmung der Kristallstruktur..... | 14 |
| 2.1.3 Definition des Kristallisationsgrads..... | 15 |
| 2.1.4 Kinetik der Kristallisation..... | 16 |
| 2.1.5 Morphologie amorpher Polymere und Mesophasen..... | 20 |
| 2.1.6 Glasübergangs- und Schmelztemperaturen..... | 21 |
| 2.2 Weichmacher | 23 |
| 2.3 Alterung von Polymeren | 24 |
| 2.4 Prinzip der thermischen Analyse mittels dynamischer Differenzkalorimetrie.. | 26 |
| 3. Grundlagen der Optik und Terahertz-Spektroskopie | 29 |
| 3.1 Dielektrika im elektrischen Feld | 30 |
| 3.2 Einführung in die Terahertz-Messtechnik | 36 |
| 3.2.1 Erzeugung von THz-Strahlung | 38 |
| 3.2.2 Detektion von Terahertz-Signalen..... | 41 |
| 3.2.3 Transmissionsaufbau eines Spektrometers..... | 43 |
| 3.2.4 Charakterisierung der verwendeten Spektrometer | 46 |
| 3.3 Parameterextraktion aus THz-Signalen | 47 |
| 3.3.1 Limitierungen der Datenextraktion | 50 |
| 3.3.2 Berechnung von Fehlerintervallen..... | 52 |
| 4. Charakterisierung von technischen Thermoplasten | 53 |
| 4.1 Dielektrische Materialparameter verschiedener Thermoplaste..... | 53 |
| 4.2 THz-Spektren von PET, PBT und ihren Reaktanden | 60 |
| 4.3 Untersuchung von Kunststoffbauteilen mit orientierten Molekülen | 66 |
| 4.3.1 Orientierte Moleküle in extrudierten Folien | 66 |
| 4.3.2 Oberflächennahe, orientierte Moleküle in spritzgegossenen Bauteilen..... | 70 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 4.4 | Untersuchung der isothermen Kristallisationskinetik von PET | 73 |
| 4.5 | Bestimmung des Kristallisationsgrads am Beispiel von Polyethylen..... | 79 |
| 4.6 | Kristallographische Untersuchungen an Poly(butylenterephthalat)..... | 83 |
| 5. | Charakterisierung von gealterten Kunststoffen..... | 91 |
| 5.1 | THz-Spektroskopie an gealterten Thermoplasten..... | 92 |
| 5.1.1 | Polyethylen (PE-HD) | 94 |
| 5.1.2 | Polyamid (PA 6.6) | 95 |
| 5.1.3 | Polyoxymethylen..... | 98 |
| 5.1.4 | Polyvinylchlorid..... | 100 |
| 5.2 | Alterung von Epoxidharzpolymeren | 103 |
| 5.3 | Thermische Alterung von weichmacherhaltigem PVC..... | 106 |
| 5.3.1 | Bestimmung der Weichmacherkonzentration..... | 107 |
| 5.3.2 | Unterscheidung des Weichmachertyps | 112 |
| 5.3.3 | Untersuchung gealterter Weich-PVC-Proben | 113 |
| 5.3.4 | Güte der THz-Messung..... | 117 |
| 6. | Zusammenfassung und Ausblick..... | 119 |
| 7. | Summary..... | 123 |
| A: | Überblick über die Abkürzungen der Polymere | 125 |
| B: | Optimierte Messzelle für temperaturabhängige Messungen | 127 |
| C: | Avrami-Plots der isothermen Kristallisation von PET-A..... | 129 |
| D: | Resultate der WAXS- und SAXS-Messungen an PBT-Strukturen | 131 |
| E: | Regressionsmodell des weichmacherhaltigen PVC..... | 135 |
| F: | Messdaten der gealterten Weich-PVC-Proben | 137 |
| | Literaturverzeichnis..... | 139 |
| | Liste der Veröffentlichungen..... | 161 |
| | Wissenschaftlicher Werdegang..... | 165 |

1. Einleitung – Potential der Terahertz-Spektroskopie

Ich sehe was, was du nicht siehst – diese Aussage könnten die heutzutage auf dem Markt erhältlichen, teils konkurrierenden zerstörungsfreien Prüfmethoden hinsichtlich ihres Anwendungspotentials sicherlich treffen. Methoden zur zerstörungsfreien Analytik von Materialien sind gegenwärtig in großem Variantenreichtum verfügbar, denn das „universelle Prüf- und Analyseverfahren“ konnte bis heute nicht identifiziert werden [1]–[3]. Für jedes analytisch erfassbare Merkmal eines Werkstoffs mit seinen speziellen Charakteristika ist sowohl für die qualitative als auch für die quantitative Analytik eine Vielzahl von Verfahren und Standards entwickelt worden.

1.1 Terahertz-Spektroskopie – Entdeckung und Erschließung

Seit der Entdeckung der Röntgenstrahlen im Jahre 1895 durch den späteren Nobelpreisträger Wilhelm Conrad Röntgen erlebte die zerstörungsfreie Untersuchung von Materialien mittels elektromagnetischer Strahlung einen Aufschwung [4]. Bereits in seiner ersten Veröffentlichung über diese „neue Art der Strahlung“ zählte Röntgen eine große Anzahl von Materialklassen auf, deren Charakterisierung aufgrund ihrer Durchlässigkeit der Strahlung möglich ist. Neben Papier, Holz, Glas, Gummi, Flüssigkeiten und Metallen beschrieb Röntgen auch das Potential der im Laufe der Jahre nach ihm benannten Röntgenstrahlung (engl. meist als X-Ray bekannt [5]) für die medizinische Diagnostik. Dem Aufschwung der zerstörungsfreien Prüfmethodik mit Hilfe von Röntgenstrahlung stand nichts mehr im Wege. Jedoch konstatierte sich schnell die Problematik der ionisierenden Wirkung dieser harten, energiereichen Strahlung, welche teils erhebliche Schädigungen im zu untersuchenden (biologischen und/oder organischen) Material hinterließ [6], [7]. Diese Problematik besitzen auch moderne Röntgenverfahren, weshalb die damals als universelles Prüf- und Diagnostikverfahren gepriesene Technik durch zunehmende Sicherheitsanforderungen schnell einen Abschwung der Euphorie im industriellen Alltag erfuhr [7], [8]. Neue Methoden zur Untersuchung, insbesondere von organischen Substanzen, mussten gefunden werden.

Bereits deutlich vor Röntgen legte der Musiker und Astronom William Herschel bei einer Untersuchung der Farben des Sonnenlichts im Jahr 1800 den Grundstein für eine im 20. Jahrhundert entwickelte Technologie: Die Infrarot-Spektroskopie [9]. Doch erst durch den von Albert A. Michelson entworfenen Aufbau des später nach ihm benannten Interferometers konnte die IR-Spektroskopie vorangetrieben werden, obwohl der ursprüngliche experimentelle Aufbau nicht zur Materialcharakterisierung bestimmt war [10]. Jedoch fehlte es an einer robusten und schnellen Berechnungsgrundlage der spektralen Anteile der durch einen Körper transmittierten und absorbierten Strahlung. Lord Rayleigh gelang es, durch Anwendung des mathematischen Mittels der Fourier-Transformation, das Spektrum aus einem Interferogramm zu berechnen, woraufhin er mit Rubens und Wood 1911 das erste IR-Spektrometer baute [11]. Doch erst 1956 wurde das Interesse an der IR-Spektroskopie als zerstörungsfreies Prüfverfahren

wieder geweckt: Gebbe und Vanasse veröffentlichten das erste mit einem Michelson-Interferometer aufgezeichnete IR-Spektrum, das sich auch über den fern-infraroten Bereich erstreckt [12]. Nichtsdestotrotz vergingen weitere 10 Jahre, bis 1962 durch *Grubb Parson* und 1964 durch die *Research and Industrial Instruments Company* das erste kommerzielle Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer, kurz FTIR-Spektrometer, auf den Markt gebracht wurde [11]. Fortan begann der Siegeszug der analytischen Charakterisierung von Materialien im Fern-, Mittel- und Nah-Infrarotbereich in der organischen und makromolekularen Chemie [1].

Das zunehmende Interesse an der Untersuchung des „Fingerprint-Bereichs“ von organischen Molekülen, deren spektrale Erscheinungen weit im Fern-Infraroten liegen [2], förderte die weitere technische Erschließung der entstandenen Lücke zwischen bekannter elektronisch erzeugbarer Mikrowellenstrahlung [13] und dem optisch zugänglichen Infrarot-Bereich [1], [11].

Die Bezeichnung *Terahertz* wurde in den 70er Jahren jedoch zunächst noch für die Operationsfrequenzen des HeNe-Lasers verwendet [14]; beschreibt dieser Begriff doch zunächst nur einen Frequenzbereich im elektromagnetischen Spektrum. Wie später detailliert in Kapitel 3 dargestellt wird, liegt dieser Frequenzbereich, der in der vorliegenden Arbeit eine zentrale Rolle einnimmt, zwischen dem Mikrowellenbereich, oftmals auch Sub-Millimeter-Bereich genannt, und dem Infrarotbereich. Einen sehr guten Überblick über den bereits seit vielen Jahrzehnten technisch erschlossenen, niederfrequenten Mikrowellenbereich liefern die Arbeiten von J. C. Wiltse [13] und P. Coleman [15].

Der Beginn der Untersuchung von Terahertz-Spektren verschiedenster Substanzen lässt sich in der Astronomie ausmachen: Interstellare Höhenstrahlung besitzt eine Vielzahl an Frequenzkomponenten, die im Terahertz-Frequenzbereich (Terahertz=THz) liegen, wie Philipps und Keene ausführlich darstellten [16].

Durch die Entwicklung von halbleiterbasierten, photoleitenden Antennen kann THz-Strahlung heutzutage breitbandiger erzeugt und detektiert werden. Damit etablierte sich die Prüfung von Materialeigenschaften sowohl als statische Punktmessung als auch in Form eines bildgebenden Verfahrens [17]. Bereits 1995 wurde durch B. B. Hu das erste „T-ray image“ (THz-Bild) veröffentlicht [18]. Seit der Jahrtausendwende nimmt die Zahl an Veröffentlichungen und Patentanmeldungen im Bereich der THz-Spektroskopie stetig zu [19].

Rund 50 Jahre nach der ersten Vorstellung eines kommerziell erhältlichen FTIR-Spektrometers wurde im Jahr 2000 das erste THz-Spektrometer vertrieben, wie T. Hochrein in seinem umfassenden Bericht zur Marktanalyse beschreibt [19]. Seiner Studie nach bieten zurzeit über zwanzig vorwiegend kleine und mittelständische Unternehmen ein großes Portfolio an THz-Spektrometern an. Der komplette Markt an THz-Spektrometern betrug im Jahre 2015 rund 50 Mio. € und steigere sich mit einer prognostizierten jährlichen Wachstumsrate von 16 % auf 100 Mio. € in 2020 [20]. Die

gegenwärtige Situation zeigt, dass allein in Deutschland die namhaften Laserhersteller wie *MenloSystems GmbH* und *Toptica Photonics* aber auch die Firma *BATOP GmbH* und *Hübner GmbH & Co. KG* Komplettsysteme aber auch kundenspezifisch angepasste THz-Spektrometer in ihrem Sortiment listen (Stand Juli 2017).

Sowohl die sich stetig verbessernden Halbleiterlaser als auch die zugehörigen Antennen erlauben es, zunehmend THz-Systeme für 50.000 bis 200.000 €, je nach Ausbaustufe, anbieten zu können. So gestalten sich die einstmalig teuren Laborsysteme auch für den industriellen Endkunden lukrativ und die anfängliche Markteintrittshürde des zu hohen Anschaffungspreises wird gesenkt [19], [21]. Später in dieser Arbeit wird nochmals ausführlich auf die verschiedenen Arten der THz-Systeme sowie deren Vor- und Nachteile eingegangen (siehe Kapitel 3).

Die heutigen THz-Systeme bieten ein umfassendes Einsatzspektrum: Neben der THz-Bildgebung zur großflächigen Detektion und Analyse von Materialien ist nach wie vor die ursprüngliche punktuelle Messung von Proben zur Ermittlung der dielektrischen Materialeigenschaften von großem Interesse [22].

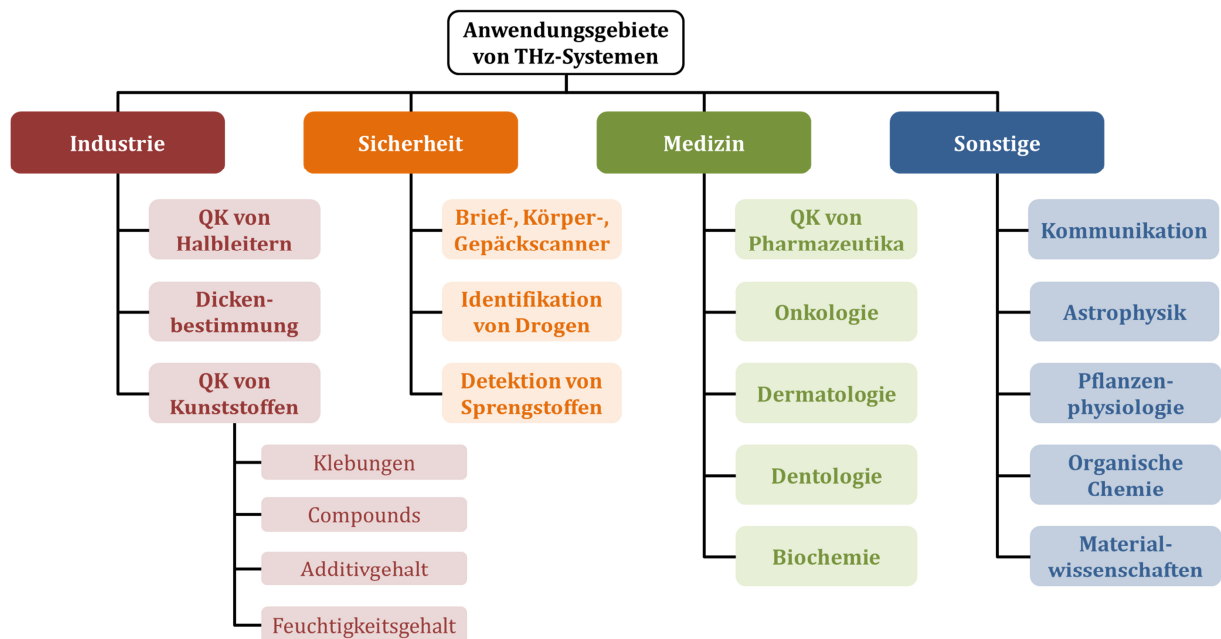


Abbildung 1.1: Übersicht über die Einsatzmöglichkeiten von Terahertz-Systemen. QK: Qualitätskontrolle.

Die Spektroskopie mit THz-Strahlung zeichnet sich durch einige Vorteile gegenüber der Spektroskopie mit Mikrowellen- oder Infrarotstrahlung aus: Im THz-Frequenzbereich treten Beugungsverluste in geringerem Maße auf als bei Mikrowellenstrahlung. Darüber hinaus hat die THz-Strahlung weniger mit Rayleigh-Streuung zu kämpfen als der Infrarot-Bereich [23]. Zugleich kombiniert die THz-Spektroskopie die großen Eindringtiefen der Mikrowellenstrahlung mit der lateralen Submillimeterauflösung des Infrarot-Bereichs [24]. Dank ihrer nicht-ionisierenden Wirkung erlaubt die THz-Strahlung das Durchdringen vieler Materialien, die im sichtbaren Spektralbereich

undurchlässig sind und bietet aufgrund materialspezifischer Absorptionseigenschaften individuelle Kontrastmechanismen [25].

Die heutigen Einsatzgebiete der Terahertz-Spektroskopie im Bereich der Materialanalytik erstrecken sich von der chemischen Analytik über Sicherheitsapplikationen bis hin zur industriellen Prozessüberwachung. Einen Überblick über die vielschichtigen Anwendungsgebiete von THz-Systemen liefert Abbildung 1.1. Einige dieser Anwendungsgebiete sollen im Folgenden kurz beleuchtet werden, insbesondere die Bereiche, die im Kontext dieser Arbeit stehen. Neben dem Bereich der Materialanalytik kann auch in der modernen Kommunikations- und Datenübertragungstechnik auf die THz-Strahlung zurückgegriffen werden. Dieses Forschungsgebiet findet in dieser Arbeit keine Berücksichtigung, so dass hier der Verweis auf die Übersichtsartikel von T. Kleine-Ostmann [26], H. Song [27] und J. Federici [28] gegeben sei. Nachfolgend sollen einige Beispiele für Anwendungsszenarien der THz-Spektroskopie skizziert werden.

Aufgrund ihrer nicht-ionisierenden Eigenschaft eignet sich die THz-Spektroskopie zur biochemischen Analyse von Aminosäuren [29], welche teils Resonanzen im THz-Spektrum aufweisen. Auch andere biochemisch relevante Makromoleküle, wie Testosteron oder Glukoseverbindungen, können anhand ihres THz-Absorptionsspektrums zuverlässig qualitativ und quantitativ analysiert werden [30]. Jüngst wurde auch anhand des THz-Absorptionsspektrums die DNA von Krebszellen charakterisiert, um ein Verfahren zur Unterscheidung dieser von der DNA gesunder Zellen zu entwickeln, um die THz-Spektroskopie als Diagnosewerkzeug in der Medizin einsetzen zu können [31].

Abseits von der Biochemie besitzen einige chemisch synthetisierte Makromoleküle, welche den Gefahrstoffen zuzuordnen sind, Resonanzen im THz-Frequenzbereich: Sprengstoffe, aber auch Drogen können so anhand ihrer THz-Signatur identifiziert werden [32]–[34]. Neben dieser chemischen Identifikation von Materialien liegt ein weiteres Einsatzgebiet der THz-Spektroskopie, im Speziellen der THz-Bildgebung, in der Erkennung von Waffen und anderen gefährlichen Gegenständen durch Kleidung hindurch [35], [36].

Die Analyse von Pharmazeutika zur Erkennung der Zusammensetzung, zur Identifikation von gefälschten Medikamenten [37]–[39] sowie zur Qualitätskontrolle beispielsweise von Tablettenbeschichtungen [40], stehen ebenfalls im Fokus der Forschung einiger Wissenschaftler.

Auch im industriellen Bereich besitzt die THz-Spektroskopie ein enormes Anwendungspotential, beispielsweise zur Qualitätsanalyse von Ölen [41], [42] und Papieren [43]–[45] sowie zur Untersuchung von Lebensmitteln hinsichtlich gefährlicher Fremdstoffe [46], [47]. Im Zuge der Restauration von Gemälden und Skulpturen sowie der Detektion von Hohlräumen lässt sich die THz-Spektroskopie ebenfalls anwenden [48]–[50].

In der Pflanzenphysiologie ist die THz-Spektroskopie auch ein nützliches Werkzeug, eignet sich die hohe Sensitivität der THz-Strahlung auf Wasser ideal zur Bestimmung des Trockenstresses und Wassergehalts von Pflanzen [51]–[53].

Aufgrund der stetig wachsenden Anzahl an Publikationen auf dem Gebiet der THz-Technik, welche fortlaufend neue Einsatzszenarien skizzieren [19], kann diese Aufzählung keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben. Bei genauerer Betrachtung fällt jedoch auf, dass eine Materialklasse bisher noch nicht erwähnt wurde: Die Kunststoffe.

Kunststoffe, vorzugsweise unpolare Polymere (die genaue Definition erfolgt in Kapitel 2), stellen aufgrund ihrer dielektrischen Eigenschaften einen nahezu idealen transparenten Prüfkörper für die THz-Spektroskopie dar [25]. Bereits zu Zeiten der FTIR-Spektroskopie wurden die Absorptionsspektren von Polymeren im fern-infraroten Frequenzbereich studiert [54], [55].

In der kunststoffverarbeitenden Industrie existieren viele Fragestellungen, welche bereits mit THz-Spektroskopie untersucht worden sind [56]–[58]. Mit der THz-Spektroskopie ist es möglich, den Additivgehalt von Thermoplasten [59] und Elastomeren [60] zu bestimmen. Dies kann sowohl stationär als auch direkt im Extruder erfolgen [61]. Neben dem Additivgehalt erlaubt es die THz-Spektroskopie, Rohrwanddicken während der Extrusion in Echtzeit zu bestimmen [62], Faserorientierungen von gefüllten Compounds zu analysieren [63], [64] oder geklebte sowie geschweißte Kunststoffstrukturen qualitativ zu prüfen [65]–[67].

Ein weiteres Forschungsfeld erstreckt sich über die Untersuchung der Morphologie von Polymeren, da einige Polymere charakteristische Spektrallinien im Bereich der THz-Strahlung besitzen [68]. Neben der klassischen Untersuchung von Spektrallinien und deren Abhängigkeiten erlaubt die THz-Spektroskopie Rückschlüsse auf die Kristallstruktur [69]–[71] und das Erweichungsverhalten: So ist es möglich, die Glasübergangstemperatur von Kunststoffen zerstörungsfrei zu bestimmen [72].

Anhand der Fülle von Anwendungsszenarien zeigt sich, dass die THz-Spektroskopie bis zum heutigen Tag zu einem anerkannten spektroskopischen Verfahren zur quantitativen und qualitativen analytischen Charakterisierung verschiedener Materialklassen, insbesondere auch von Kunststoffen, in Wissenschaft und Industrie gereift ist [73], [74].

1.2 Aufbau und Ziele dieser Arbeit

Die vorliegende Arbeit soll das breitgefächerte Anwendungspotential der THz-Spektroskopie in Bezug auf die Kunststoff- und Polymeranalytik weiter validieren. Hierzu liefern die Ergebnisse der Untersuchung von Polymerkristallen neue Erkenntnisse zum Verständnis der Wechselwirkung von THz-Strahlung mit einzelnen Polymeren, insbesondere mit den Polyestern. Eines der vorrangigen Ziele der Arbeit ist

es, die gewonnenen optischen Parameter und Spektren im THz-Frequenzbereich mit physikalisch-chemischen Theorien zu unterlegen und hieraus praktische Anwendungsszenarien für die THz-Spektroskopie zu erschließen. Neben der chemisch-physikalischen Analyse von (teil-)kristallinen Polymerstrukturen wird daher in vielen Kapiteln ein praktischer Bezug zu industriellen Anwendungsmöglichkeiten hergestellt.

Zunächst soll in Kapitel 2 das Gebiet der Makromolekularen Chemie und Polymerphysik kurz dargestellt werden und die wichtigsten Grundlagen zum Verständnis der in dieser Arbeit untersuchten chemisch-physikalischen Effekte skizziert werden.

Das anschließende Kapitel 3 beschäftigt sich mit der THz-Technik. Hier werden die physikalischen Prinzipien der vergleichsweise jungen THz-Spektroskopie beschrieben und die für die Untersuchung der Kunststoffe eingesetzten Spektrometer erläutert. Auch werden in diesem Kapitel die Grundlagen zum Verständnis und zur Auswertung der aufgezeichneten THz-Signale beschrieben.

In Kapitel 4 dieser Arbeit werden verschiedene Polymere, vorwiegend Thermoplaste, spektroskopisch analysiert. Zunächst wird ein Einblick in die Vielfalt der THz-Spektren unterschiedlicher Polymere gegeben (Kapitel 4.1), bevor die THz-Absorptionsspektren ausgewählter Polyester in Kapitel 4.2 vertiefend diskutiert werden. Eine erste praktische Anwendung wird in Kapitel 4.3 mit den Untersuchungen zur Molekülorientierung in spritzgegossenen und extrudierten Kunststoffbauteilen sowie Polyesterfolien gezeigt.

Das Kristallisationsverhalten von Polyestern wird in Kapitel 4.4 thematisiert, während im Anschluss ein direkter Bezug zur Anwendung der THz-Spektroskopie zur Bestimmung des absoluten Kristallisationsgrads aufgezeigt wird (Kapitel 4.5). Das Kapitel 4 schließt mit einer umfassenden morphologischen Analyse unterschiedlicher Kristallstrukturen mittels winkelaufgelöster, polarisationssensitiver THz-Spektroskopie (Kapitel 4.6) ab.

Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Detektion von Alterungseffekten in Kunststoffen. Hierzu wird an vier beispielhaft ausgesuchten teil-kristallinen und amorphen Kunststoffen (PE-HD, PA 6.6, POM, Hart PVC) die Dynamik der thermischen Alterung bei Temperaturen bis 135 °C zeitaufgelöst mit THz-Spektroskopie untersucht (Kapitel 5.1).

Eine Besonderheit findet sich in Kapitel 5.2. Hier werden nicht wie zuvor Thermoplaste, sondern Duroplaste zur Analyse des Alterungsverhaltens herangezogen. An Epoxidharzen werden drei verschiedene Alterungsprozeduren durchgeführt und deren Unterscheidbarkeit mit Hilfe der THz-Spektroskopie demonstriert. Darüber hinaus wird der Algorithmus der Hauptkomponentenanalyse zur Unterscheidung von THz-Spektren des Absorptionskoeffizient und des Brechungsindex eingeführt.

Die experimentellen Studien schließen in Kapitel 5.3 mit der Analyse von thermisch gealtertem, weichmacherhaltigem PVC an, bevor Kapitel 6 eine Zusammenfassung mit Ausblick auf zukünftige Studien gewährt.

2. Grundlagen der Polymerphysik

Bereits früh in der Geschichte bediente sich der Mensch Materialien makromolekularen Ursprungs zur Herstellung einer Vielzahl von Gegenständen. Er beschränkte sich jedoch auf die in der Natur vorkommenden organischen und polymeren Materialien wie Holz, Naturfasern, Felle, Horn und Pech, um nur einige zu nennen. Auch zur evolutionären Entwicklung trugen Polymere bei: Proteine und Kohlenhydrate stellen eine wichtige Klasse natürlicher Polymere dar. In jüngerer Zeitrechnung begann der Mensch, die natürlichen Materialien seinen Bedürfnissen anzupassen und im Zuge der im 17. und 18. Jahrhundert aufkommenden Alchemie stand die Veränderung der chemischen Struktur von Materialien im Fokus [75].

Das Jahr 1839 stellt eines der bedeutendsten Jahre in der aufkommenden Wissenschaft der Makromolekularen Chemie und Physik dar, gelang es doch Charles Goodyear, das Naturprodukt Kautschuk zu vulkanisieren [76]. Ein erster Meilenstein zur Begründung der Erfolgsgeschichte neuartiger Materialien, der Kunststoffe, war gelegt. In 1855 wurde durch Alexander Parkes der erste Thermoplast synthetisiert, der unter dem Namen Parkesine bekannt wurde [77]. Der erste nennenswerte und kommerziell vertriebene Kunststoff konnte 1910 von Leo H. Baekeland patentiert werden. Er erfand das nach ihm benannte Bakelit®, ein Duroplast [77]. In den folgenden Jahren nahm die Anzahl der Patentmeldungen und Veröffentlichungen in einschlägigen Fachmagazinen schnell zu, so dass heute die Makromolekulare Chemie und ihre angegliederten Kunststoffwissenschaften sowie die entsprechenden Industriezweige einen rasant wachsenden Sektor darstellen [78]. Kunststoffe werden heutzutage für jegliche Anwendung entwickelt und hinsichtlich ihres Anwendungsprofils optimiert. Die Kunststoffproduktion nahm in den letzten Jahren weltweit stetig zu, wie Abbildung 2.1 zeigt.

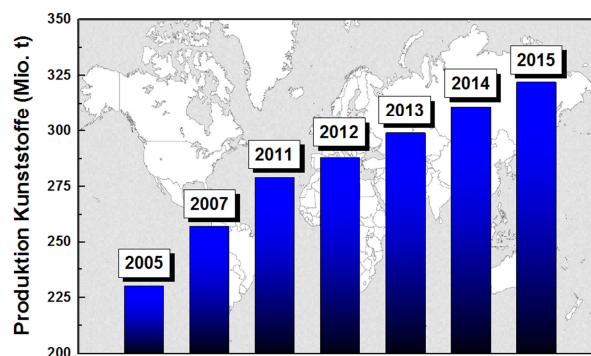


Abbildung 2.1: Weltweite Produktion von Kunststoffen. Daten entnommen von PlasticEurope [79].

Der Begriff des Polymers, Makromoleküls oder Kunststoffs ist sehr unspezifisch und es ist schwer eine verallgemeinerte Definition zu finden. Chemiker, Physiker, Biologen und (Kunststoff-)Ingenieure assoziieren je eine spezifische Klasse von Polymeren oder Makromolekülen mit dem jeweiligen Begriff, so dass im Kontext dieser Arbeit zunächst

diese Begrifflichkeiten definiert werden. Die nachfolgenden Definitionen beruhen auf den Lehrbüchern von B. Tiekens [75] und M. D. Lechner [80].

Als *Makromolekül* wird ein großes Molekül, aufgebaut aus kovalent gebundenen Atomen, bezeichnet. Streng genommen existiert bei dieser Definition keine Beschränkung der Anzahl von Atomen. Auch wird keine Aussage über die Struktur getroffen: Das Makromolekül kann linear, verzweigt oder dreidimensional vernetzt sein. Geläufige Beispiele für natürlich vorkommende Makromoleküle sind die DNA, Proteine, Stärke oder Lignin.

Der Begriff des *Polymers* ist enger gefasst. Als Polymer wird das n-Mere des Monomers bezeichnet, wobei Monomere Moleküle mit polymerisationsfähigen Gruppen sind, welche sich über kovalente Bindungen aneinanderreihen können. Ein Polymer besteht somit aus einer definierbaren Anzahl gebundener Monomereinheiten, die auch als Wiederholungseinheit bezeichnet werden.

Ein Synonym für den Begriff des Polymers stellt die häufig in den Ingenieurwissenschaften anzutreffende Begrifflichkeit des *Kunststoffs* dar. Dieser bezieht sich generell auf Gebrauchspolymere, die anwendungsorientiert modifiziert sind.

In den folgenden Kapiteln soll auf die generelle Struktur von Polymeren eingegangen werden. Die Ausführungen in den nachfolgenden Kapiteln orientieren sich an den Lehrbüchern von B. Tiekens [75], M. D. Lechner [80], H. G. Elias [80], [81]–[84], H. Domininghaus [85] und G. Strobel [86]. Im Fokus stehen die Grundlagen der Kristallisationskinetik und die Kristallstruktur, welche für diese Arbeit von besonderem Interesse sind. Abschließend werden die allgemeinen Alterungsmechanismen von Kunststoffen kurz beschrieben, um ein grundlegendes Verständnis über die Stabilität von Kunststoffen zu vermitteln.

2.1 Molekulare Struktur und Morphologie von Polymeren

Zum Verständnis der Struktur von Polymeren ist eine Klassifizierung der Polymere nach Anzahl und Anordnung der verschiedenen Monomereinheiten sinnvoll. Hierbei kann zwischen Homo-, Co- und Terpolymeren unterschieden werden [75], [77], [80], wie Abbildung 2.2 zusammenfasst.

Eine weitere Unterteilung der Polymere kann anhand ihrer Herkunft und ihrer mechanisch-thermischen Eigenschaften vorgenommen werden. So werden Polymere generell in Bio- und synthetische Polymere gruppiert [87]. Zu den Biopolymeren gehören Polysaccharide, Kautschuke, Harze und Proteine, während die Klasse der synthetischen Polymere die Duroplaste, Elastomere und Thermoplaste umfasst [75], [78]. In dieser Arbeit stehen die synthetischen Polymere im Fokus der Betrachtung, deren Unterteilung in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Die Unterschiede bzgl. der mechanisch-thermischen Eigenschaften von Polymeren beruhen auf einem unterschiedlichen Grad der Vernetzung der Polymerketten untereinander und dem

jeweiligen Verhältnis zwischen ihrer Gebrauchstemperatur (meist gleichzusetzen mit Raumtemperatur) und den physikalischen Übergangstemperaturen (Glasübergangstemperatur, Schmelzpunkt, vgl. Kapitel 2.1.6) [87]–[89].

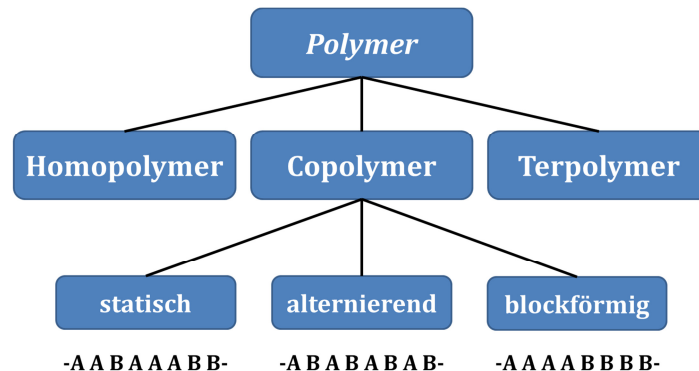


Abbildung 2.2: Klassifizierung von Polymeren anhand der Anzahl und Anordnung ihrer Wiederholungseinheit. In Anlehnung an [75].

Die Gruppe der *Duroplaste* (engl. thermosets) zeichnet sich durch eine starke, engmaschige Vernetzung der Polymerketten untereinander aus [75], [80], wie in Abbildung 2.3 a) dargestellt. Diese Polymere werden durch einen Härtungsvorgang aus einer Schmelze oder Lösung der einzelnen Komponenten gewonnen und durchlaufen hierbei eine Vernetzungsreaktion. Aufgrund der Irreversibilität dieser Reaktion können Duroplaste nicht durch Erwärmen plastisch verformt werden, sondern beginnen lediglich zu altern bzw. sich zu zersetzen [75], [83]. Zu der Gruppe der Duroplaste zählen Epoxidharze (engl. epoxy polymers) und Polyurethanharze, die verstärkt in der Klebetechnik eingesetzt werden [90].

Im Gegensatz hierzu sind *Elastomere* (Abbildung 2.3 b) sehr schwach und weitmaschig vernetzt, so dass dies eine reversible Streckung des Materials unter Zugbelastung erlaubt [91]. Prominenteste Beispiele sind alle Arten von per Vulkanisation vernetztem Kautschuk [91].

Die weitaus prominenteste Gruppe stellen die *Thermoplaste* (engl. thermoplastic oder thermosoftening plastic) dar, welche aus linearen Polymeren aufgebaut sind. Durch Zufuhr von Wärme können diese Materialien beliebig oft plastisch verformt werden und mittels Extrusion [89], [92] oder Spritzguss [88], [93] verarbeitet werden. In der heutigen Kunststoffproduktion nehmen Thermoplaste einen besonderen Stellenwert ein, werden doch sowohl viele Konsumgüter als auch technische Bauteile im Bereich der Automobil-, Elektro- und Bauindustrie aus Thermoplasten gefertigt [75], [80]. Eine weitere Besonderheit ist der Aufbau von Thermoplasten. Neben rein amorphen Thermoplasten, bei welchen sich keine räumliche Ordnung der Polymerketten identifizieren lassen, existieren auch Thermoplaste mit einer komplexen kristallinen Struktur [75], [80], [82], [87]. In der Praxis können jedoch keine reinen Polymerkristalle großtechnisch synthetisiert werden, so dass viele Thermoplaste in ihrer teilkristallinen Form vorkommen, d.h. sie besitzen sowohl einen amorphen als auch einen kristallinen Anteil, deren physikalischer Zustand von der jeweiligen Gebrauchstemperatur abhängig

ist [75], [81]. Abbildung 2.3 c) stellt die Struktur der Polymerketten eines teilkristallinen Thermoplasts zur Verdeutlichung dar, wie sie in den gängigen Lehrbüchern beschrieben wird (u. a. [75], [77], [81], [82]). Eine genaue Betrachtung der kristallinen Strukturen erfolgt in Kapitel 2.1.1.

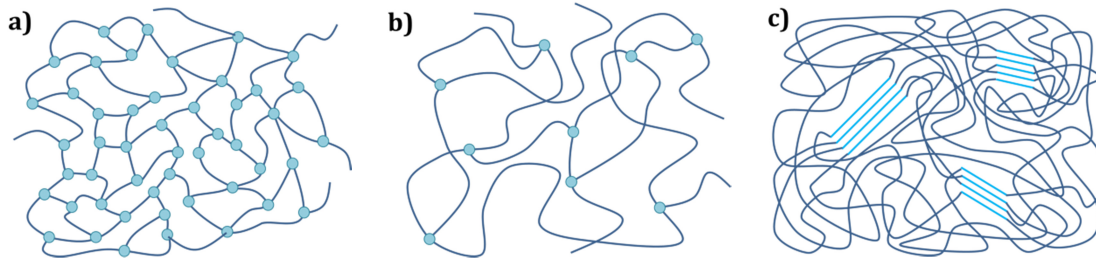


Abbildung 2.3: Struktureller Aufbau von Kunststoffen, klassifiziert nach ihrem mechanisch-thermischen Verhalten in Duroplast (a), Elastomer (b) und Thermoplast (c). In Anlehnung an [75], [94] selbst erstellt.

Zur Synthese von Polymeren existiert eine Vielzahl verschiedener Wachstumsreaktionen, die abhängig vom gewünschten Produkt (Kunststoff) und den eingesetzten Monomeren einen unterschiedlichen Verlauf nimmt. Generell findet bei der technischen, großindustriellen Polymerisation eine Unterscheidung zwischen der Kettenwachstumsreaktion und der Stufenwachstumsreaktion statt.

Bei der **Kettenwachstumsreaktion**, auch als Kettenpolymerisation bekannt, erfolgt die Bildung des Polymers über ein aktives Kettenende. Nach Aktivierung der Reaktion durch einen Initiator setzt das Kettenwachstum durch fortwährende Anbindung von Monomeren an die Polymerkette ein, bis keine Reaktanden mehr zu Verfügung stehen oder die Reaktion gezielt abgebrochen wird (vgl. Lehrwerke: [75], [80], [81], [95]). Nach dieser Polymerisationsmechanik, nochmals in anionische/kationische, radikalische und koordinative Kettenpolymerisation untergliedert, werden unter anderem die Kunststoffe auf Polyolefinbasis (PP, PE) hergestellt [83], [94].

Im Gegensatz hierzu steht die **Stufenwachstumsreaktion**, bei welcher die Monomere mindestens zwei funktionelle, voneinander unabhängige, reaktionsfähige Gruppen besitzen (siehe u. a. Lehrwerke von B. Tiesen [75], M. D. Lechner [80], D. Braun [95]). Grundsätzlich kann dieser Reaktionstyp nochmals in die weitverbreitete Polykondensation und Polyaddition untergliedert werden [75], [80]. Bei der Kondensationsreaktion wird stets ein Molekül, wie z.B. Wasser, abgespalten, während bei der reinen Polyaddition die Monomere aneinander gefügt werden. Auch können bereits länger-kettige Addukte mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad sich miteinander verknüpfen. Prominentestes Beispiel für die Polykondensation ist die Herstellung von Polyester, während die Bildung von Epoxidharzpolymeren auf Basis der Polyaddition geschieht [78], [83], [94].

Durch die Beeinflussung der Reaktionen können unterschiedliche Molekulargewichtsverteilungen, Kettenlängen, Vernetzungsgrade und weitere Eigenschaften variiert und nahezu beliebig eingestellt werden [75], [77], [78]. Da in dieser Arbeit verschiedene

Fertigerzeugnisse in Form von Kunststoffen untersucht werden und der Fokus nicht auf der Synthese der Polymere liegt, sei an dieser Stelle für ein vertiefendes Verständnis der Polymerisation auf die Ausführungen der Lehrbücher der Makromolekularen Chemie von B. Tieken [75], H. G. Elias [81], G. Strobel [86] oder H. G. Lechner [80] verwiesen, um nur einige zu nennen.

Eine der einfachsten Polymerisationsformen stellt die Polyaddition dar [96]. Hierbei reagieren zwei unterschiedliche Monomere durch einfaches Aneinanderreihen zu einem Polymer. Die Herstellung von Epoxidharzpolymere basiert auf dieser Polymerisationsform. Diese Polymerklasse, welche zu den Duroplasten zählt, kommen in zweikomponentigen Klebstoffsystemen zum Einsatz [90]. Im Ausblick auf das in dieser Arbeit eingesetzte spektroskopische Verfahren der Terahertz-Zeitbereichs-Spektroskopie zur Analyse von kristallinen und gealterten Polymeren konnte bereits in früheren Arbeiten des Autors gezeigt werden, dass dieses spektroskopische Verfahren es ermöglicht, die Reaktionsverläufe der Polymersynthese berührungs- und zerstörungsfrei zu analysieren (siehe [97], bzw. [98] und [99] am Beispiel von Epoxidharzen).

2.1.1 Struktur von Polymeren

Viele der Polymere können nicht klassisch in amorph oder kristallin unterschieden werden, sondern besitzen eine teilkristalline Struktur, d.h. ihre Dichte liegt zwischen der des völlig amorphen und der des völlig kristallinen Polymers [77]. Zur Untersuchung dieser teilkristallinen Struktur bietet sich die in Kapitel 2.1.2 näher beschriebene Röntgenstreuung an. Die Anordnung, Anzahl und Größe der Kristallite sowie deren Gestalt prägen die physikalischen Eigenschaften eines Polymers [78]. Verallgemeinert lässt sich die Kristallisation eines Polymers durch die thermodynamische Gibb'sche Gleichung ausdrücken [75]:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (2.1)$$

Die Kristallisation der Polymermoleküle setzt bei Abkühlung der Schmelze unter die Schmelztemperatur ein [75]. Die frei werdende Kristallisationsenthalpie ΔH_m übersteigt den gleichzeitigen Entropieverlust ΔS_m , so dass ein Gewinn an freier Kristallisationsenthalpie ΔG_m die Folge ist (ΔG_m wird negativ) [75].

Die Fähigkeit zur Kristallisation besitzen nur Polymere, die kristallisationsfähige Ketten aufweisen. Nicht kristallisationsfähig sind [75], [80], [94]:

- Ataktische Polymere
- Vernetzte und verzweigte Polymere
- Statistische Copolymere

Demgegenüber weisen kristallisationsfähige Polymere folgende Eigenschaften auf [75], [80]:

- Regelmäßiger Aufbau der Ketten mit wenigen Verzweigungen (z. B. Homopolymere, alternierende Co- und Blockpolymere).
- Stereoregulärer Aufbau der Ketten, d. h. isotaktische oder syndiotaktische, räumliche Struktur.
- Ausgeprägte intermolekulare Wechselwirkungen (z. B. H-Brücken, Dipol-Dipol-Wechselwirkung) zwischen Molekülketten.

Reine polymere Einkristalle lassen sich nur äußerst schwer und meist auf „exotische“ Weise erzeugen, wie durch Festkörperpolymerisation [100].

Sowohl die Kristallstruktur als auch der sich einstellende Kristallisationsgrad (siehe Kapitel 2.1.3) sind von den äußeren Bedingungen während der Kristallisation abhängig [82]. Ein schnelles Abkühlen der Polymerschmelze führt i. d. R. zu einem glasartigen Zustand des polymeren Festkörpers, d. h. es bildet sich ein eingefrorener Zustand des Ungleichgewichts aus [82]. Durch Tempervorgänge kann nachträglich die Kristallinität wieder erhöht werden. Dieser Vorgang ist als isotherme Kristallisation bekannt [101]. Die Morphologie, also Form und Aufbau der Polymere, ist stets ein Spiegelbild ihrer thermischen Vorgeschichte.

Die durch Kristallisation entstehenden kristallinen Zonen eines teilkristallinen Polymers können verschiedener Gestalt sein. Am häufigsten treten die Formen des Fransenkristallits (oder auch als Fransenkristall bezeichnet) und des Faltungskristalls auf [80], [82]. In der Praxis existieren jedoch unzählige Mischformen dieser beiden Extremgestalten [75]. Eine skizzenhafte Darstellung dieser beiden Formen zeigt Abbildung 2.4.

In einem Fransenkristallit ordnen sich einzelne Polymerketten parallel zueinander an, so dass die jeweiligen Enden der Ketten dabei fransenartig heraus hängen und die amorphe Phase bilden. Jede Polymerkette kann dabei mehrere Kristallite und amorphe Bereiche durchlaufen. Beispiele für Fransenkristallite sind die nativen Faserpolymere wie Cellulose und Biopolymere wie Proteine [75], [80].

Im Gegensatz hierzu bilden die Kristallite eines Faltungskristalls eine regelmäßige Anordnung von gefalteten, parallel angeordneten Polymerketten. Der in Abbildung 2.4 b) gezeigte Faltungskristall besitzt eine perfekte Oberfläche. Die Faltungen der Ketten können jedoch auch schlaufenartige oder herausragende Kettenenden besitzen, die dann dem amorphen Bereich des Polymers zuzuordnen sind. In der Realität zeigen Faltungskristalle keine scharfe, ebene Oberfläche, auch ihre Dicke l ist abhängig von den Kristallisationsbedingungen. Als Beispiel für Polymere, die Faltungskristallite besitzen, können die Familie der Polyester, Polyolefine und Polyamide benannt werden [75], [80].

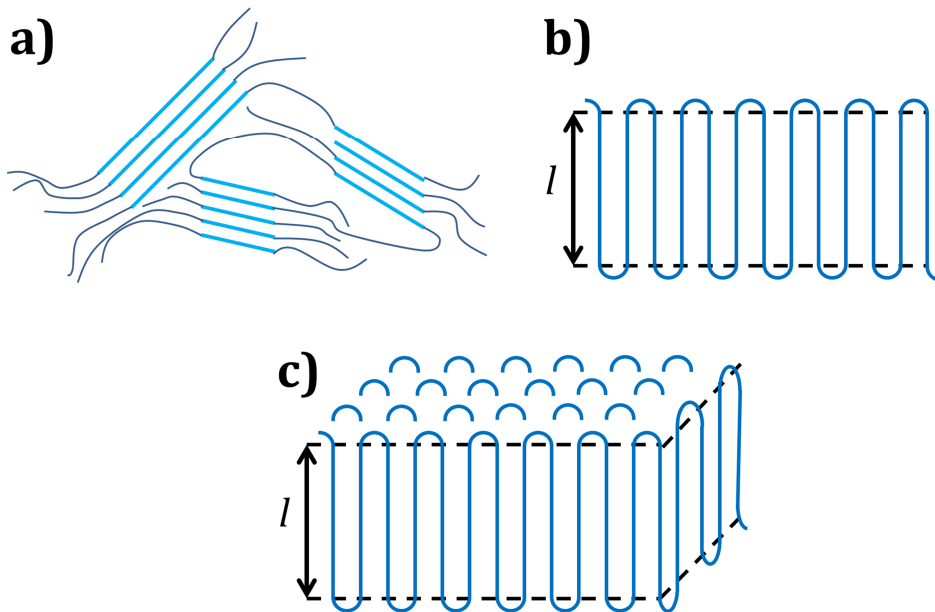


Abbildung 2.4: Darstellung eines Fransenkristallits (a), eines Faltungskristalls (b) je in Reinform und einer aus Faltungskristalliten gebildete Lamellenstruktur (c). Bilder in Anlehnung an [80].

Der Kristallit stellt den kleinsten Baustein der Beschreibung der Kristallstruktur eines teilkristallinen Polymers dar, die sogenannte Primärstruktur. Besonders schmelzkristallisierte Polymere zeigen eine auf diesen Kristalliten aufgebaute Überstruktur, welche als Sekundärstruktur bezeichnet wird [75]. Durch äußere Einflüsse, wie mechanische oder thermische Belastung lässt sich die Struktur der Kristallite verändern und es kann sich eine räumliche tiefergehende Struktur einstellen. Eine aus Faltungskristalliten aufgebaute Überstruktur wird als Lamelle oder Lamellenkristall bezeichnet und ist in Abbildung 2.4 c) skizziert. Lamellenkristalle sind eine häufig anzutreffende Kristallüberstruktur bei Polymeren, welche direkt aus der Schmelze durch Abkühlen kristallisiert werden kann [102], zudem können diese in sich verdreht oder verzweigt sein [80].

Die Ausprägung der gebildeten Überstruktur ist stets von den Kristallisationsbedingungen und den Materialeigenschaften der Schmelze abhängig. Insbesondere eine langsame Kristallisation führt dazu, dass im Material viele heterogene Keime induziert werden können, die als Kristallisationszentrum dienen (vgl. Kapitel 2.1.4). Es stellt sich eine sehr feinkristalline Struktur mit wenigen Überstrukturen ein [78], [94].

Die Anzahl der Keime bestimmt maßgeblich die Überstruktur. Ist diese Anzahl sehr gering, können sich komplexe Sphärolithstrukturen ausbilden [103]. Zu Beginn der Kristallisation wachsen Sphärolithe radialsymmetrisch, ausgehend von einem Keim, und bilden bei Berührung eine polygonale Struktur mit gekrümmten Grenzflächen. Die Feinstruktur dieser bis zu 0,1 mm großen Sphärolithe besteht aus radial wachsenden Lamellen, die ihrerseits wieder Faltungskristallite darstellen [75], [80]. Ein prinzipieller Aufbau solch eines Sphärolithen ist in Abbildung 2.5 gezeigt.

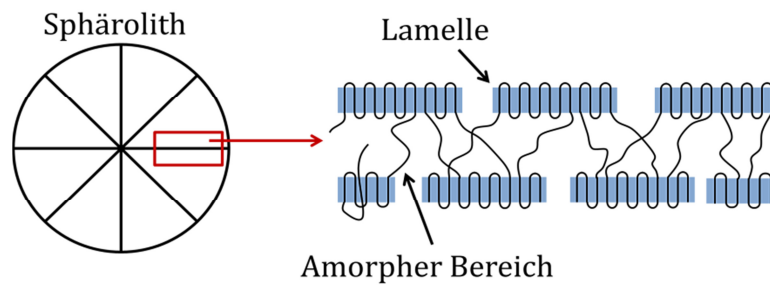


Abbildung 2.5: Skizze eines Sphärolithkristalls mit Feinstruktur (Lamellen). Bild in Anlehnung an [75].

Alle in einem Kunststoffbauteil auftretenden Kristallstrukturen der kristallinen Zonen können als Textur des Polymers zusammengefasst werden. Diese bestimmt maßgeblich die mechanischen Eigenschaften des Bauteils, weshalb die Kenntnis der Struktur von entscheidender Bedeutung ist [75], [80], [82].

2.1.2 Bestimmung der Kristallstruktur

Ein heutzutage etabliertes Verfahren zur Untersuchung der Kristallstruktur von Polymeren stellt die Röntgenstreuung dar. In einem Röntgenapparat werden Elektronen beschleunigt und auf ein Anodenmaterial geleitet. Beim Auftreffen werden aus den inneren Schalen der Atome Elektronen herausgeschlagen und die Atome ionisiert, worauf Elektronen aus den äußeren Schalen in die inneren Schalen überspringen. Bei diesem Prozess werden elektromagnetische Wellen (Photonen) abgestrahlt [7]. Unter Verwendung einer Kupferanode entsteht die charakteristische K_{α} -Strahlung mit einer Wellenlänge von 0,154 nm [104]. Da die Gitterabstände von Polymerkristallen von selbiger Größenordnung sind, kann die auf den Polymerkristall auftreffende Röntgenstrahlung an den Gitterebenen gestreut werden [3]. Aus dem Gangunterschied der gestreuten Strahlung an unterschiedlichen Gitterebenen kann die bekannte Bragg-Beziehung (2.2) für konstruktive Interferenz der gestreuten Strahlung hergeleitet werden (ausführliche Herleitung siehe u. a. [105], [106]):

$$2 d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (2.2)$$

Hierbei stellt n die Ordnungszahl des Reflexes dar. Mit dem detektierten Streuwinkel θ gestattet die Bragg'sche-Gleichung die Berechnung der Gitterkonstante d aus der Lage der Beugungsreflexe.

In der Kristallanalytik von Polymeren wird häufig die Weitwinkel-Röntgenstreuung (engl. wide angle X-ray scattering, WAXS) oder die Kleinwinkel-Röntgenstreuung (engl. small angle X-ray scattering, SAXS) eingesetzt [3]. Von Kleinwinkelstreuung spricht man bei der Detektion von Streuwinkeln kleiner 5° , während die WAXS-Technik es erlaubt, Streuwinkel von bis zu 120° zu detektieren [7]. Der Vorteil der Kleinwinkelstreuung besteht in der Auflösung von größeren Strukturen, da diese bei vorgegebener Wellenlänge nach der Bragg'schen-Gleichung einen kleineren Streuwinkel besitzen. Daher ist die SAXS-Technik geeignet, um mesoskopische Strukturen wie Kolloide zu

detektieren, während die WAXS-Technik eine bessere Bestimmung der Feinstruktur zulässt [107].

Typische Streudiagramme von nicht orientierten, teilkristallinen Polymeren zeigen keine scharfen Punktreflexe, sondern sichel-, bogen- oder ringförmige breite Reflexe [75]. Je geordneter und schärfer die Reflexe zu identifizieren sind, desto stärker ist die jeweilige Kristallstruktur ausgeprägt. Ataktische, amorphe Polymere oder Mesophasen zeigen meist nur diffuse Halos [75], [107]. Diese grundlegenden Erscheinungen sind jedoch strukturell bedingt und von der jeweiligen eingesetzten Untersuchungsmethode (WAXS oder SAXS) abhängig.

2.1.3 Definition des Kristallisationsgrads

Eine der zentralen Größen zur Beschreibung teilkristalliner Polymere ist der Kristallisationsgrad [84]. Diese praktische Größe stellt den Anteil der kristallinen Zonen eines Polymers im Verhältnis zur gesamten Probe dar. Kristalline und amorphe Bereiche eines Polymers unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Dichte: Die Dichte der Polymerkristalle ist höher als die des geschmolzenen Polymers [75]. Die nachfolgende Beschreibung erfolgt in Anlehnung an [80].

Das Gesamtvolumen V_K aller Kristallite und das Gesamtvolumen V_A aller amorphen Bereiche im Polymer bilden das Gesamtvolumen des Polymers V :

$$V = V_K + V_A \quad (2.3)$$

Analog gilt für die Gesamtmasse m des Polymers:

$$m = m_K + m_A \quad (2.4)$$

Wobei m_K die Gesamtmasse der kristallinen und m_A die Gesamtmasse des amorphen Bereichs ist. Aus der allgemein gültigen Definition der Massendichte $\rho = m/V$ ergibt sich unter Verwendung der obigen Gleichungen die Dichte des gesamten Polymers zu:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_K + m_A}{V} = \frac{\rho_K V_K + \rho_A V_A}{V} \quad (2.5)$$

Das Verhältnis des kristallinen Volumens am Gesamtvolumen ($\phi_K = V_K/V$) wird als Volumenbruch definiert und es gilt $1 = \phi_K + \phi_A$. Somit lässt sich Gleichung (2.5) umschreiben zu:

$$\phi_K = \frac{\rho - \rho_A}{\rho_K - \rho_A} \quad (2.6)$$

Über die Massenverhältnisse lässt sich analog der Massenbruch w_K definieren:

$$w_K = \frac{m_K}{m} = \frac{\rho_K V_K}{\rho V} = \phi_K \frac{\rho_K}{\rho} \quad (2.7)$$

Aus Gleichung (2.7) ergibt sich der Kristallisationsgrad nach Definition der makromolekularen Chemie auf Basis der Probedichte und der Dichten der kristallinen und amorphen Bereiche zu:

$$w_K = \alpha_{cryst} = X_C = \left(\frac{\rho_K}{\rho} \right) \frac{\rho - \rho_A}{\rho_K - \rho_A} \quad (2.8)$$

In der Literatur ist keine einheitliche Abkürzung für den Kristallisationsgrad definiert. Neben der Bezeichnung w_K , die auch synonym für den Massenbruch verwendet wird, ist in der Literatur X_C als auch α_{cryst} eine geläufige Form der Bezeichnung des Kristallisationsgrads.

Die Bestimmung des Kristallisationsgrads kann über die Dichtemessung der Polymerprobe erfolgen. Hierzu dient entweder eine Dichte-Gradient-Säule (siehe [75]) oder ein Pyknometer (siehe [108]). Die Dichte der Kristallite kann im Allgemeinen über die Kristallstruktur per Röntgenbeugung bestimmt werden, während die Dichte der amorphen Bereiche durch Überführung des Polymers in den amorphen Bereich und anschließende Dichtemessung bestimmt werden kann [75].

In der Praxis hat sich neben diesem sehr aufwändigen Verfahren zur Bestimmung des Kristallisationsgrads auf Basis von Dichtemessungen die thermische Analyse etabliert [109], [110]. Ausgehend von Wärmeflussdiagrammen kann der Kristallisationsgrad zuverlässig und automatisiert bestimmt werden, wie in Kapitel 2.4 erläutert wird.

2.1.4 Kinetik der Kristallisation

Als Kristallisation kann im Allgemeinen ein Prozess der Umwandlung einer ungeordneten Phase in eine geordnete, dichter gepackte Phase verstanden werden [111], [112]. Dabei sind zwei unterschiedliche Stadien der Kristallisation zu unterscheiden: die Keimbildung (engl. nucleation) und das Kristallwachstum (engl. growth) [80]. Aufgrund von Schwankungen in der Polymerschmelze (oder Lösung) lagern sich zufällig einzelne Kettensegmente zu kurzlebigen, sehr kleinen Kristalliten an. Diese sogenannten Embryonen sind oberhalb der Schmelztemperatur instabil und zerfallen wieder, während sie unterhalb der Schmelztemperatur bei Überschreitung einer kritischen Größe existent bleiben können und fortan als Keime bezeichnet werden [113]. Solch stabilen Embryonen besitzen eine freie Enthalpie, welche kleiner der Schmelze ist, so dass, ausgehend von diesen Embryonen, Keime entstehen können [80].

Die Keimbildung kann auf zwei Arten nach [75] erfolgen:

- Homogene Keimbildung: Ausgehend von den stabilen Embryonen lagern sich zunehmend mehr Polymerketten zufällig in Clustern an. Bei diesem Prozess sind keine weiteren Stoffe beteiligt.
- Heterogene Keimbildung: Die Polymerketten lagern sich an Fremdstoffen, wie Staubpartikeln oder anderen Verunreinigungen, an.

In der Praxis ist die heterogene Keimbildung am häufigsten anzutreffen, wobei die Anzahl der gebildeten Keime vor allem von der Kristallisationstemperatur T_K abhängig ist [94]. Liegt diese leicht unterhalb der Schmelztemperatur T_m bilden sich sporadische, statistisch verteilte Keime und wenige, dafür große, Kristallite resultieren. Im Falle einer sehr viel kleineren Kristallisationstemperatur ($T_K \ll T_m$) bilden sich viele Keime, aus denen kleine, aber viele Kristallite wachsen. Die Keimbildung ist begünstigt, wenn die Temperatur zudem oberhalb der Glasübergangstemperatur T_G ist, da in diesem Zustand der amorphe Bereich des Materials flüssig vorliegt, somit die optimale Beweglichkeit der Moleküle gegeben ist und sich Embryonen formen können. Die Keimbildungshäufigkeit kann nach diesem Modell als Funktion der Temperatur aufgefasst werden und ist in Abbildung 2.6 als rote Kurve dargestellt. Für ein tiefergehendes Verständnis der Keimbildung, welche bis heute Gegenstand der Forschung ist, sei die Literatur von B. Tiekens und M. D. Lechner empfohlen [75], [80], auf der diese Beschreibung fußt.

Der zweite Prozessschritt der Kristallisation, die Wachstumsphase, erfolgt ebenfalls temperaturabhängig. Das Wachstum der Kristallite, ausgehend von den Keimen, kann in bis zu drei Dimensionen erfolgen, so dass stäbchen-, scheiben- oder kugelförmige Strukturen entstehen können. Freie, ungebundene Polymerketten werden den Keimen angegliedert. Die entstehende Struktur (wie z.B. Sphärolite) ist über diverse experimentelle Methoden zugänglich und kann insitu beobachtet werden [103]. Ausgehend von einem kugelartigen Kristallit gilt, dass dessen Radius linear mit voranschreitender Kristallisationszeit zunimmt: $r = k_W \cdot t$. Das Wachstum eines noch nicht zusammenwachsenden Kristallits ist nur durch die Wachstumsrate k_W bestimmt, so lange dieser sich in der Anfangsphase der Kristallisation befindet. Auch hier gilt, dass die Wachstumsrate temperaturabhängig ist.

Für Kristallisationstemperaturen oberhalb der Schmelztemperatur ($T_K > T_m$) gilt $k_W = 0$. Im Fall von $T_K < T_m$ wächst k_W schnell, bei weiterer Abkühlung wird ein Maximum, der Punkt optimalen Kristallwachstums, erreicht, bevor die Kristallwachstumsrate zu niedrigeren Temperaturen absinkt und das Kristallwachstum beendet ist. Das Maximum ist auf zwei konkurrierende Prozesse zurückzuführen: Die thermodynamische Kraft zur Kristallisation wird mit sinkender Temperatur größer, gleichzeitig nimmt die Viskosität der Schmelze zu und die Bewegung der Polymerketten wird erschwert, somit markiert das Maximum das Gleichgewicht beider Effekte [80], [113]. Der theoretische Verlauf der Wachstumsgeschwindigkeit (Wachstumsrate) ist in Abbildung 2.6 als blaue Linie dargestellt.

Das jeweilige Maximum der Keimbildungshäufigkeit und der Kristallwachstumsgeschwindigkeit kann bei unterschiedlichen Temperaturen detektiert werden, da das Kristallwachstum eine hohe Anzahl von Keimen bedingt [82]. Eine Kristallisation eines Festkörperpolymers kann durch Tempern erfolgen, ohne es in die Schmelze zu überführen, vorausgesetzt im Festkörper befinden sich bereits Kristallkeime [80]. Durch Bereitstellung von thermischer Energie oberhalb von T_G können sich Polymerketten an die vorhandenen Keime anlagern. Der optimale Bereich der Kristallisation durch Tempern zur Erzielung einer homogenen Kristallisation mit großen Kristallstrukturen ist in Abbildung 2.6 markiert und befindet sich oberhalb von T_G im Bereich des reinen Kristallwachstums: Hier ist gewährleistet, dass die zu Verfügung stehende thermische Energie genutzt wird, um das Kristallwachstum zu begünstigen und nicht weitere Keime zu generieren [75].

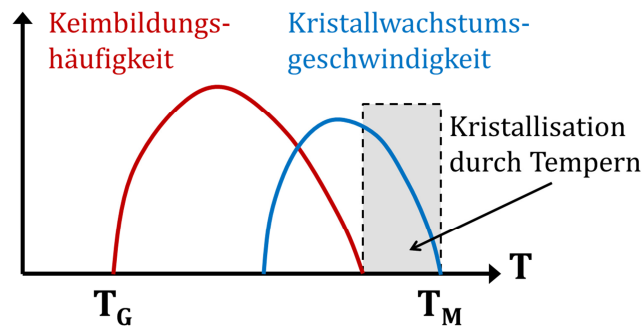


Abbildung 2.6: Skizzierter Verlauf der temperaturabhängigen Keimbildungshäufigkeit und der Kristallwachstumsgeschwindigkeit. In Anlehnung an Grafiken aus [75], [80] erstellt.

Die Herleitung der Kristallisationskinetik erfolgt anhand der Darstellungen in [75] und [80]: Es werde eine Polymerschmelze der Masse m_0 und der Dichte ρ_m auf eine Temperatur $T_K < T_m$ abgekühlt. Die Anzahl der pro Zeit- und Volumeneinheit gebildeten Keime n_K sei konstant und die resultierenden Kristallite kugelförmig. So können im Zeitintervall dt Keime der Anzahl $n_K m_0 dt / \rho_m$ gebildet werden. Aus diesen bilden sich Kristallite mit einem zeitabhängigen Radius r . Hieraus folgt für die Masse eines einzelnen Kristallits:

$$\frac{4\pi}{3} k_W^3 t^3 \rho_K \quad (2.9)$$

Die Gesamtmasse dm aller im Polymer im Zeitintervall dt gebildeten Kristallite lässt sich per Integration bestimmen:

$$dm = \frac{4\pi}{3 \rho_m} k_W^3 t^3 \rho_K n_K m_0 \cdot dt \quad (2.10)$$

So folgt für die Gesamtheit der Kristallitmassen m_K , die zum Zeitpunkt t gebildet ist:

$$m_K = \int_0^t \frac{4\pi}{3\rho_m} k_W^3 t^3 \rho_K n_K m_0 \cdot dt \quad (2.11)$$

Gleichung (2.12) verdeutlicht, dass der Massebruch der Kristallite zunächst mit t^4 wächst, solange die Keimbildungsgeschwindigkeit n_K konstant ist. Werden z. B. alle Keime zum Zeitpunkt $t = 0$ gebildet, so folgt, dass $n_K = 0$ ist und die Kristalle mit t^3 wachsen. Dies ist unter anderem der Fall bei Beginn der isothermen Kristallisation.

$$\frac{m_K}{m_0} = \frac{\pi n_K k_W^3 \rho_K t^4}{3\rho_m} \quad (2.12)$$

Die obige Theorie gilt ausschließlich für das frühe Stadium der Kristallisation und beinhaltet nicht die gegenseitige Beeinflussung der wachsenden Kristallite. Eine verallgemeinernde Theorie zum Kristallwachstum in Polymeren lieferte 1939 M. Avrami [114]. Die nach ihm benannte Avrami-Gleichung kann zur Beschreibung des Kristallwachstums in Polymeren herangezogen werden:

$$\frac{m_K}{m_0} = 1 - \exp[-Kt^n] \quad (2.13)$$

Eine alternative Darstellung ist die in der Praxis oft verwendete linearisierte Form obiger Gleichung. Eine Erläuterung ihrer Anwendbarkeit wird in Kapitel 4.4 gegeben.

Die in Gleichung (2.13) gezeigten Größen n und K sind die Avrami-Konstante und der Avrami-Exponent. Während K nur experimentell zugänglich ist, kann aus theoretischen Überlegungen der Avrami-Koeffizient mit der Geometrie der gebildeten Kristallite verknüpft werden, deren Zuordnung Tabelle 2.1 entnommen werden kann.

Tabelle 2.1: Avrami-Koeffizienten für verschiedene Kristallitgeometrien nach [80], [115].

| Avrami-Koeffizient n | Geometrische Form der gebildeten Kristallite |
|------------------------|--|
| 2 | Stäbchen (Fibrillen) |
| 3 | Scheiben (Lamellen) |
| 4 | Kugeln (Sphärolithe) |

Die Avrami-Theorie besitzt eine eingeschränkte Gültigkeit [80], [116]. Allen Überlegungen liegt eine homogene Keimverteilung mit konstanter Anzahl von Keimen zum Startzeitpunkt der Kristallisation zu Grunde [114]. Darüber hinaus wird vorausgesetzt, dass Dichte und Form der Kristallite während der Kristallisation konstant sind. Eine parallel stattfindende heterogene Keimbildung während der Anfangsphase des Kristallwachstums wird ebenso wenig berücksichtigt wie nicht kristallisationsfähige Anteile in der Schmelze (z.B. Fremdmoleküle, Additive). Dennoch gibt es umfangreiche

Studien, die belegen, dass die Avrami-Theorie ungeachtet ihrer Limitierungen durchaus zur Modellierung von experimentell gewonnenen Daten herangezogen werden kann [115], [117]–[119].

2.1.5 Morphologie amorpher Polymere und Mesophasen

Die bisherige Beschreibung der Textur polymerer Materialien trifft ausschließlich auf den kristallinen Bereich von Polymeren zu. Polymere können jedoch darüber hinaus auch rein amorph oder in einer Mischform, teilkristallin, vorliegen [80], [120], [121]. Moleküle eines amorphen Bereichs besitzen keine Anordnung oder Gitterstruktur, so dass es auch nicht möglich ist, per Röntgenstreuung ihre Struktur aufzuklären [7], [107]. Beispiele für rein amorphe Polymere sind generell ataktische Polymere, die aufgrund der räumlichen Anordnung der Seitengruppe keine Fähigkeit zur Kristallisation besitzen. Hierzu zählt u. a. das ataktische Polystyrol (aPS) [94].

Die Moleküle ordnen sich meist in statistisch verteilten, überlappenden Knäulen an, die sich zudem gegenseitig durchdringen können. Bei Abkühlung der Schmelze eines amorphen Polymers bleibt die geometrische Ordnung der Moleküle auch im Festkörper erhalten [77], [84].

Aufgrund der Polarität einiger Polymere ist es jedoch möglich, dass sich eine Nahordnung („sterische Ordnung“) von parallel angeordneten Molekülen ausbilden kann. Solch eine Nahordnung reicht jedoch nicht über die erste Koordinationssphäre der Moleküle hinaus und beeinflusst nur direkte Nachbarmoleküle (Beispiel: Parafin [80] oder PVC [122], siehe auch Kapitel 5.1.4 und 5.3).

Neben der Unterteilung in kristalline und amorphe Phasen können Übergangsformen dieser beiden Strukturen identifiziert werden. Solche Phasen werden als mesomorphe Phasen bezeichnet (vgl. [80], [120], [121]). Diese zeichnen sich durch eine lose Anordnung von Molekülen aus, die noch keine Kristallstruktur gebildet haben. Prinzipiell wird zwischen einer smektischen, nematischen und cholesterischen Phase unterschieden, analog zu der Definition von angeordneten Flüssigkristallen [123].

- smektisch: Längliche Moleküle sind parallel zueinander orientiert und bilden Schichten, die aneinander abgleiten können.
- nematisch: Parallele Anordnung von länglichen Molekülen ähnlich der smektischen Phase, jedoch werden keine Schichten gebildet.
- cholesterisch: Parallel geordnete Moleküle in Schichtstruktur. Die Längsachse der Moleküle ist jedoch in aufeinanderfolgenden Schichten jeweils verdreht.

Einige Polymere sind in der Lage, solch mesomorphe Phasen zu bilden. Das isotaktische Polypropylen (iPP) kann durch schnelles Abkühlen der Schmelze in eine smektische Modifikation überführt werden [121]. Auch das bekannte PE-HD besitzt eine nematisch/smektische Phase [120], ebenso wie Polyester (PET, PEN, PBT) [124], [125].

2.1.6 Glasübergangs- und Schmelztemperaturen

Für eine charakterisierende Beschreibung von amorphen, kristallinen und teilkristallinen Polymeren ist ein Verständnis über das thermische Verhalten dieser Materialien von essentieller Bedeutung. Amorphe Materialien unterscheiden sich hinsichtlich ihres Erweichungsverhaltens bei Temperaturzufuhr drastisch vom Verhalten kristalliner Materie.

Eine der charakteristischen Größen für amorphe und teilkristalline Kunststoffe mit einem amorphen Anteil ist der Glasübergang bzw. die Glasübergangstemperatur, oberhalb der die amorphe Phase im zähflüssigen, flexiblen, elastischen Zustand vorliegt. Unterhalb der Glasübergangstemperatur liegt der amorphe Kunststoff im glasartigen, d.h. festen und spröden Zustand vor [126].

Die Glasübergangstemperatur T_G trennt den weichen, entropieelastischen Bereich (gummielastischer Bereich) vom spröden energieelastischen Bereich (Glasbereich) [75], [80]. Im Unterschied zur klassischen Definition eines Schmelzpunkts stellt der Glasübergang keinen Phasenübergang erster Ordnung dar und ist daher nicht mit einer exakten Temperatur verknüpft. Abhängig vom verwendeten Bestimmungsverfahren zur Analyse des Glasübergangs und auf welcher Zeit- und Längenskala dieser bestimmt wird, schwankt die Angabe von T_G , weshalb in der heutigen Praxis stets das Bestimmungsverfahren mit angegeben wird. In der Praxis ist die Bestimmung per thermischer DSC-Analyse weit verbreitet (siehe Kapitel 2.4) [109].

Im alltäglichen Gebrauch werden Kunststoffe sowohl unterhalb von T_G als auch oberhalb verwendet. Die Kunststoffe Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Polyethylenterephthalat (PET) liegen bei Raumtemperatur im Glaszustand vor, d. h. sie werden unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur eingesetzt. Alle diese Kunststoffe zeichnet eine spröde, feste Struktur aus [85]. Ihnen gegenüber stehen Polymere, die oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur, also im gummielastischen Zustand verwendet werden, wie die Gruppe der Elastomere (z.B. Polybutadien), aber auch Polyethylen (PE) [75]. Insbesondere bei letzterem Beispiel zeigt sich, dass die Kristallinität einen Einfluss auf das Verhalten des Polymers hat. Die amorphe Phase, des im Alltag als „fest“ wahrzunehmenden Polyethylens liegt bei Raumtemperatur elastisch vor. Der relativ hohe Kristallisationsgrad sorgt jedoch für Stabilität des Festkörpers und verhindert spürbare Deformationen. Der Erweichung der amorphen Phase beim Glasübergang steht somit die Kristallinität als Effekt entgegen [80].

Generell gilt: Der Glasübergang ist kein Schmelzvorgang [86]. Der Unterschied zwischen Schmelzvorgang und Glasübergang liegt im Temperaturverlauf beim Erwärmen eines polymeren Festkörpers, wie Abbildung 2.7 verdeutlicht.

Beim Schmelzen eines kristallinen Festkörpers (vgl. Abbildung 2.7 a) wird durch Wärme- und somit Energiezufuhr das vorhandene Kristallgitter aufgelöst [75]. Die Energie wird zunächst direkt zur Erhöhung der Temperatur des Festkörpers genutzt. Bei einer charakteristischen Temperatur, der Schmelztemperatur bleibt die Temperatur

des Festkörpers dann trotz Wärmezufuhr konstant, da die zugeführte Wärme/Energie genutzt wird das Kristallgitter aufzulösen [127]. Diese Wärme wird daher als „latente Schmelzwärme“ bezeichnet, da sie keine sichtbaren Auswirkungen (hier: Temperaturerhöhung) auf den Festkörper erzielt [109].

Im Gegensatz hierzu wird sämtliche zugeführte Wärme bei einem amorphen Festkörper dazu verwendet, die Temperatur des Materials zu erhöhen, wie Abbildung 2.7 b) verdeutlicht [109].

Eine Besonderheit stellen teilkristalline Polymere dar, welche sowohl einen amorphen als auch einen kristallinen Anteil besitzen. Im Temperaturverlauf in Abbildung 2.7 c) wird deutlich, dass diese Festkörper sowohl eine Glasübergangstemperatur, bei der der amorphe Anteil flüssig wird, als auch eine Schmelztemperatur, bei der der kristalline Anteil sich verflüssigt, besitzen.

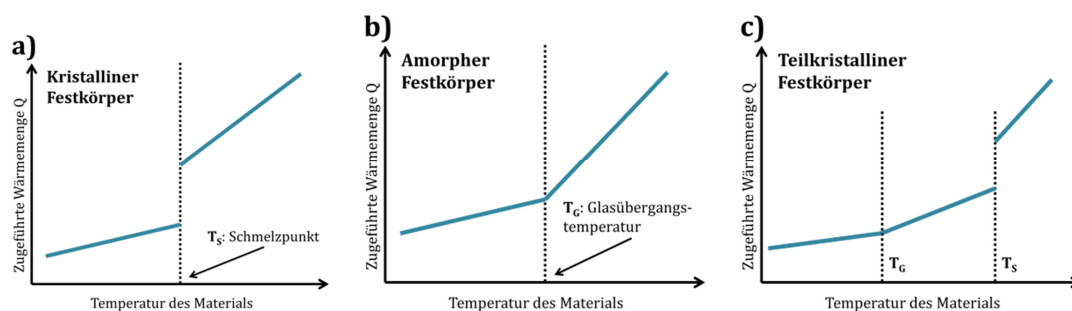


Abbildung 2.7: Erklärung des Glasübergangs von kristallinen (a), amorphen (b) und teilkristallinen (c) Polymerfestkörpern anhand der Aufheizkurven. Grafiken in Anlehnung an [75], [109], [110].

Der Glasübergang stellt im physikalischen Sinne eine thermodynamische Umwandlung zweiter Ordnung dar, da im Gegensatz zu Umwandlungen erster Ordnung keine abrupten Änderungen thermodynamischer Größen wie Enthalpie oder Volumen auftreten. Eine umfassende thermodynamische Ableitung und Beschreibung des Glasübergangs kann den Lehrwerken zur Makromolekularen Chemie entnommen werden [75], [80], [82]. Eines der geläufigsten Modelle zur Beschreibung des Glasübergangs basiert auf dem Modell des freien Volumens. D. Turnbull beschrieb den Glasübergang als eine Veränderung des nicht von Polymerketten besetzten, somit freien Volumens V_f [128]. S. Käßner unterstützte durch seine Arbeiten zur Volumenrelaxation von amorphen Festkörpern während des Glasübergangs dieses Modell [129]. Ausgehend vom Gesamtvolumen $V = V_0 + V_f$ des polymeren Festkörpers, das sich aus dem freien Volumen V_f und dem durch Polymerketten besetzten Volumen V_0 ausdrücken lässt, zeigt sich, dass sich V_f beim Abkühlen einer Polymerschmelze bis zur Unterschreitung des Glasübergangs verringert. Das freie Volumen ist somit eine Funktion der Temperatur, welche erst unterhalb von T_G eingefroren und konstant ist [75].

Der Glasübergang ist durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst [75], [80], [86]:

- Voluminöse und/oder polare Substituenten behindern die Bindungsmöglichkeit der Hauptketten und erhöhen T_G . Beispiele: Polystyrol ($T_G \approx 373\text{ K}$) und Polyacrylnitril ($T_G \approx 378\text{ K}$). Im Vergleich linearkettiges Polyethylen ohne Substituenten: $T_G \approx 188\text{ K}$ und Polypropylen mit unpolarem Substituenten $T_G \approx 253\text{ K}$.
- Vernetzungen: Behindern die Bindungsrotation, T_G steigt.
- Verzweigungen: Senken die mögliche Packungsdichte, T_G sinkt.
- Kettenbeweglichkeit: Je nach Konfiguration der Polymerkette besitzt diese eine unterschiedliche Beweglichkeit. Polymere mit sehr beweglichen Gruppen in der Hauptkette besitzen (z.B. PE) eine niedrigere Glasübergangstemperatur als Polymere mit starrereren Gruppen, wie z.B. eingebauten Phenylgruppen in der Hauptkette.
- Niedrige Molmasse: Je niedriger die Molmasse eines Polymers, desto höher die Flexibilität und Beweglichkeit, ergo auch eine niedrigere T_G .
- Weichmacher: Die Zugabe von Weichmachern erniedrigt T_G (siehe Kapitel 2.2)

2.2 Weichmacher

Viele Anwendungen erfordern angepasste mechanische Eigenschaften des eingesetzten polymeren Werkstoffs. Nicht additivierte Thermoplaste und Duroplaste besitzen in der Regel ein Elastizitätsmodul (E-Modul) zwischen 600 und 4.000 N/mm², während Elastomere ein E-Modul zwischen 50 und 600 N/mm² aufweisen [85]. Der heutige Trend von industriell eingesetzten Polymeren ist die Entwicklung von thermoplastischen Elastomeren bzw. die Modifizierung von Thermoplasten, da diese weitaus wirtschaftlicher verarbeitet werden können [87]. Die Zugabe von Weichmachern beeinflusst nachhaltig die Zähigkeit und die Verformbarkeit eines Polymers, durch Erniedrigung der Festigkeit und des E-Moduls. Die Weichmachung (engl. *plasticization*¹) von polymeren Festkörpern führt so zu polymeren Werkstoffen, die in der Praxis ein größeres Dehnvermögen und stärkere Biegefähigkeit besitzen. Chemisch betrachtet führt die Weichmachung zu einer Herabsetzung der Glasübergangstemperatur [82].

Grundlegend können zwei Arten der Weichmachung hinsichtlich ihrer Wirkungsweise in innere und äußere Weichmachung unterschieden werden [78]. Die nachfolgenden Beschreibungen fußen auf den Lehrbüchern von P. Eyerer [78], G. Abts [77] und G. Ehrenstein [130].

¹ Der Ausdruck *plasticization* ist nicht mit dem Fachausdruck *plastification* zu verwechseln. Ersterer bezieht sich auf die Weichmachung, während letzterer das Erweichen eines Kunststoffes aufgrund von Reibung oder Kontaktwärme beschreibt.

Die **innere Weichmachung** bezeichnet das Herabsetzen der Glasübergangstemperatur auf Basis der Einpolymerisierung einer zusätzlichen „weichmachenden“ Komponente in das Polymer. Hierdurch wird die Beweglichkeit der Molekülketten aufgrund in der Kette befindlicher, kovalent gebundener „Fremdmoleküle“ erhöht. Die Beschreibung des Herabsetzens der Glasübergangstemperatur aufgrund der inneren Weichmachung stellt eine komplexe thermodynamische Betrachtung dar (siehe u. a. Gordon-Taylor-Theorie zur Volumenbeanspruchung der einzelnen Komponenten [131], [132]). Eine alternative Beschreibung kann unter Zuhilfenahme der unterschiedlichen Entropien (Couchman-Theorie [133], [134]) der einzelnen Komponenten erfolgen. Da in dieser Arbeit keine Polymere mit einpolymerisierten Weichmachern untersucht worden sind, sei hier nur der Verweis auf die Literatur gegeben [82].

Analog zur Herstellung von Polymerblends werden bei der **äußeren Weichmachung** dem Grundpolymer weitere Makromoleküle zugegeben, um eine physikalische Mischung zu erhalten. Dieser Prozess zeichnet sich besonders durch eine einfache Handhabung und seine Wirtschaftlichkeit aus, da nicht direkt in den Polymerisationsprozess eingegriffen werden muss [82]. Mit steigender Konzentration der zugegebenen weichmachenden Makromoleküle sinkt die Glasübergangstemperatur. Zur Weichmachung werden hauptsächlich niedermolekulare Stoffe mit Molmassen von 350 bis 600 g/mol oder auch Oligomere verwendet. Es lässt sich feststellen, dass mit sinkender Molmasse der Weichmachermoleküle weniger Weichmacher benötigt wird, um die gleiche Erniedrigung der Glasübergangstemperatur zu erzielen [82]. Kleinere Moleküle besitzen jedoch den Nachteil, dass diese in Folge ihres höheren Dampfdrucks zu großer Flüchtigkeit aus dem Polymer neigen, so dass das weich gemachte Material Alterungserscheinungen zeigt und spröde wird. Bekanntestes Beispiel ist das Polyvinylchlorid (PVC), welches heutzutage eines der weitverbreiteten, mit Weichmachern versetzten Polymer darstellt [135]–[137].

Physikalisch betrachtet werden die Weichmachermoleküle über Dipol-Dipol- oder Van-der-Waals-Wechselwirkungen schwach gebunden und lagern sich zwischen den Polymerketten an. Der Abstand unter den Polymerketten vergrößert sich so und die Sekundär-Bindekräfte der Polymerketten nehmen ab. Die Folge ist eine verbesserte Beweglichkeit der Kettensegmente [85].

2.3 Alterung von Polymeren

Eines der umfassendsten und komplexesten Felder bei der Beschreibung des Verhaltens von Kunststoffen stellt ihr Alterungsverhalten dar. Unter Alterung ist nach DIN 50035 die irreversible chemische und physikalische Änderung eines Materials bezüglich seines Eigenschaftsbilds im Laufe der Zeit aus unterschiedlichen Gründen zu verstehen. Auf Polymere bezogen bedeutet Alterung die Veränderung der Morphologie durch Einwirkung von äußeren Einflüssen.

Man unterscheidet zwischen chemischen und physikalischen Alterungsvorgängen, wie Abbildung 2.8 zusammenfasst. Die nachfolgenden Darstellungen legen das umfassende Werk von G. Ehrenstein zu Grunde [109].

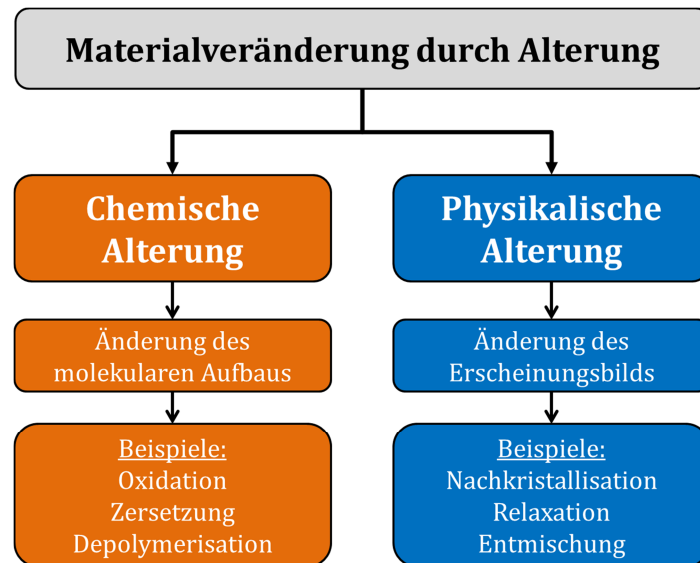


Abbildung 2.8: Zusammenfassung der Unterteilung der Alterungsvorgänge nach [130].

Zu den **chemischen Alterungsvorgängen** werden alle Prozesse gezählt, die eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung, der Molekülstruktur und/oder der Molekülgröße des polymeren Materials zur Folge haben. Wichtigste Reaktionen dieser Gruppe stellen Oxidations-, Zersetzungs-, Nachpolymerisations- und Nachkondensationsvorgänge sowie Kettenspaltungen und Depolymerisationen dar [138].

Zu den wichtigsten chemischen Alterungsvorgängen zählt auch der thermisch bedingte Abbau. Grundsätzlich werden beim thermischen Abbau chemische Bindungen aufgebrochen und das komplexe Polymersystem in kürzere Kettensegmente gespalten. Diese können dann auf unterschiedlichste Weise polymertypabhängig weitere Vernetzungs- oder Ringschlussreaktionen eingehen. Auch können Abspaltungsreaktionen von Seitengruppen unter Freisetzung von Sekundärprodukten beobachtet werden [130]. Diese Reaktionen führen meist sowohl zu einer Veränderung der Molmasse als auch ggf. zu einer Reduzierung der Masse des Polymers, sofern keine Nachvernetzung stattfindet. Der grundsätzliche Verlauf des thermischen Abbaus ist von der Polymerzusammensetzung und den herrschenden Temperaturen abhängig, so dass bei höheren Temperaturen viele dieser Prozesse parallel auftreten und sich gegenseitig überlagern sowie beeinflussen können. Unter Anwesenheit von Sauerstoff können Polymere zudem oxidieren und charakteristische neue Seitengruppen bilden (z.B. Carbonylgruppen). Die Oxidation kann darüber hinaus nicht nur das Ausgangspolymer, sondern auch dessen Abbauprodukte betreffen, so dass die *thermo-oxidative Alterung* einen der komplexesten Vorgänge der Alterung darstellt.

Als **physikalische Alterungsvorgänge** werden alle Vorgänge zusammengefasst, die eine Veränderung des Gefüges, des molekularen Ordnungszustands, der Form oder Struktur hervorrufen. Die wichtigsten Erscheinungen sind Relaxationen von

Eigenspannungen, Nachkristallisationen, Entmischungen und Weichmacherwanderung. Weiterhin sind diese Alterungsvorgänge meist mit einer Änderung der Dimension verbunden, so dass Schrumpfung oder Dehnung auftritt.

Die physikalischen Alterungsvorgänge werden maßgeblich durch eine Erhöhung der Temperatur beeinflusst, denn diese bewirkt eine Erhöhung der Molekülbeweglichkeit. Während unterhalb der Glasübergangstemperatur vorwiegend Vibrations- und Rotationsbewegungen vorherrschend sind, so können sich im Glasübergangsbereich und darüber Kettensegmente umlagern und Rotationsbewegungen ausführen. Die Beweglichkeit ist vom vorhandenen freien Volumen des Kunststoffs abhängig, wobei dieses, wie in Kapitel 2.1.6 beschrieben, mit steigender Temperatur oberhalb von T_G zunimmt. Durch die erhöhte Beweglichkeit werden maßgeblich Relaxationen und Nachkristallisationen gefördert.

Es sei angemerkt, dass bis heute die Vielzahl der unterschiedlichen Alterungsprozesse Gegenstand der Forschung ist. Jedes Polymer besitzt seine eigenen, individuellen Alterungsprozesse, deren einzelne Schritte und Abbauprodukte teils nicht isoliert betrachtet werden können. Eine umfassende Darstellung liefert u. a. das Werk von G. Ehrenstein.

Die in dieser Arbeit in Kapitel 5 betrachteten Alterungsvorgänge sind unterschiedlicher Natur und werden anhand des jeweiligen betrachteten Polymers in den zugehörigen Kapiteln direkt beschrieben.

2.4 Prinzip der thermischen Analyse mittels dynamischer Differenzkalorimetrie

In der Praxis wird für die Bestimmung der thermodynamisch beeinflussten Größen ein einfaches und automatisiertes Verfahren benötigt. Kristallisationsgrad, Glasübergang und Schmelzvorgang sind nur einige kalorische Effekte, die mit exo- und endothermen Vorgängen bei der thermischen Analytik von Polymeren in Verbindung gebracht werden können [110].

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DDK, bzw. DSC aus dem Englischen difference scanning calimetry) ermöglicht es, die bei einer physikalischen oder chemischen Umwandlung eines Polymers benötigte oder freiwerdende Wärme zu messen, die bei konstantem Druck als Enthalpie H bezeichnet wird [109]. Häufig ist jedoch nicht die absolute Größe der Enthalpie, sondern die Änderung dieser von Relevanz, die sich aus dem Integral der spezifischen Wärmekapazität c_p über den Temperaturbereich dT ergibt [110], [139]:

$$\Delta H = \int c_p \cdot dT \quad (2.14)$$

Schmelz- und Verdampfungsvorgänge sowie Glasübergänge führen zu einer Erhöhung der Enthalpie und werden als endotherme Vorgänge bezeichnet. Ihnen gegenüber

stehen die exothermen, energiegebenötigenden Vorgänge, wie die Kristallisation, Vernetzung oder das Zersetzen [109]. Die Änderung der Enthalpie kann mit einem Kalorimeter als abweichender Verlauf des Wärmestromes \dot{Q} zur Basislinie bestimmt werden. Da die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität für polymere Werkstoffe gerätetechnisch sehr aufwändig ist, wird in der Praxis mit einer DSC-Analyse die Wärmemenge pro Zeiteinheit und Masse m , also der Wärmestrom, gemessen [109]. Dieser ist proportional zur Wärmekapazität und der Heizrate v [127]:

$$\frac{\dot{Q}}{m} = v \cdot c_p \quad (2.15)$$

Abbildung 2.9 zeigt einen beispielhaften Verlauf der Änderung des Wärmestroms bei Aufheizung eines teilkristallinen Polymers. Es sind die charakteristischen Größen des Glasübergangs, der Kristallisation, des Schmelzens und der Zersetzung dargestellt.

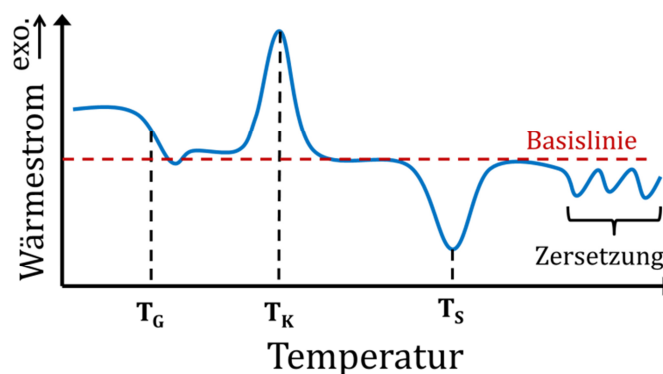


Abbildung 2.9: Schematischer Verlauf einer DSC-Aufheizkurve für ein teilkristallines Polymer (z.B. für PET-A). T_G stellt die Glasübergangs-, T_K die optimale Kristallisations- und T_S die Schmelztemperatur dar. Grafik in Anlehnung an Darstellungen in [109], [127].

Der Glasübergang ist als stufenförmige Änderung des Wärmestroms (endothermer Vorgang) identifizierbar, wie bereits die Ausführungen in Kapitel 2.1.6 zeigen. Durch Interpolation der Wendetangenten ist es möglich, diesen auf Basis der Norm DIN EN ISO 11357-2 (alt DIN 53765) zu bestimmen [140].

Ein weiteres charakteristisches Merkmal in einem Wärmestromdiagramm von (teil-) kristallinen Materialien stellt der endotherme Schmelzpeak bei der charakteristischen Schmelztemperatur T_S dar. Beim Schmelzen handelt es sich um einen Umwandlungsprozess von kristallinen in amorphe Polymerbereiche. Hierbei tritt keinerlei Masseverlust auf, so dass die Änderung mit einem endothermen Prozess verknüpft ist [75]. Die Form und Gestalt des Schmelzpeaks hängen stark von der Morphologie des Polymers und dessen thermischer Vorgeschichte ab. Zur Bestimmung der charakteristischen Temperaturen des Schmelzbereichs (Anfangs-, Endtemperatur, Berechnungsanweisung der Enthalpieänderung) kann die Norm DIN EN ISO 11357-1 herangezogen werden [141]. Erst bei Temperaturen weit oberhalb von T_S sind alle Kristallite aufgeschmolzen.

Die Enthalpieänderung ΔH , bezogen auf die untersuchte Masse des Polymers, kann durch numerische Integration der Fläche des Schmelzpeaks berechnet werden [109]. Diese Schmelzenthalpie stellt die für das Aufschmelzen aller Kristallite nötige Energie dar und kann zur Berechnung des Kristallisationsgrads X_c in Prozent der Probe herangezogen werden [139]:

$$X_c = \alpha_{cryst} = \frac{\Delta H_p}{\Delta H_0} \cdot 100 \quad (2.16)$$

Zur Berechnung ist neben der gemessenen bzw. berechneten Enthalpieänderung des Polymers ΔH_p , ein theoretischer Wert einer 100%igen kristallinen Probe desselben Materials nötig (ΔH_0). Dieser lässt sich auf Basis umfassender Röntgenbeugungs-, Dichte- oder IR-Messungen bestimmen, zeigt jedoch abhängig von der Bestimmungsmethode Abweichungen. Charakteristische Enthalpiewerte können den Veröffentlichungen von B. Wunderlich [127] oder den gängigen Lehrbüchern (z.B. [75], [109], [110]) entnommen werden.

Auch der Effekt der Kristallisation oder Nachkristallisation von polymeren Materialien kann aus der Interpretation einer Wärmestromkurve abgeleitet werden. Im Falle einer Kristallisation wird amorphes Material in eine Gitterstruktur überführt. Hierbei ist zu unterscheiden, ob der Wärmestrom bei Aufheizung oder Abkühlung aufgezeichnet wird. Entsprechend kann eine Kristallisation aus der Schmelze (Abkühlung) oder eine isotherme Kristallisation (Aufheizung) auftreten [142]. Abbildung 2.9 stellt eine Aufheizkurve dar, somit ist dort ein exothermer Peak auf Grund einer isothermen Kristallisation anzutreffen. Die Lage des Peakmaxima charakterisiert die optimale Kristallisationstemperatur T_K , bei welcher die Kristallisationsgeschwindigkeit maximal ist [109]. Aus dem exothermen Peak können die Anfangs- und Endtemperatur der Kristallisation extrapoliert werden.

Die thermische Analyse mittels der DSC-Technik erlaubt eine Vielzahl von Aussagen über die physikalischen Eigenschaften von Polymeren zu treffen: So kann eine Charakterisierung der Formmasse, eine Beurteilung der Verarbeitung und eine Bewertung der Formteileigenschaft auf Basis der Auswertung des Wärmestromdiagramms vorgenommen werden. Aufgrund dieser Vorteile stellt die DSC-Analyse, trotz ihres Proben zerstörenden Charakters, ein umfassendes Werkzeug in der Polymeranalytik dar und ist als standardisiertes sowie automatisiertes Verfahren in der Entwicklung, Qualitätskontrolle und Schadensanalytik weit verbreitet [110].

3. Grundlagen der Optik und Terahertz-Spektroskopie

Die Terahertz-Spektroskopie (Terahertz = THz) stellt eine noch junge Technologie dar, welche in der Vergangenheit durch die fortschreitende Entwicklung neuartiger Lasersysteme in den Fokus der Wissenschaft aber vor allem auch der Industrie gerückt ist. Lange führte dieses spezielle spektroskopische Verfahren aufgrund der enormen Kosten der benötigten Systemkomponenten ein Schattendasein. Insbesondere die aufwändigen, äußerst sensiblen Freistrahlaufbauten der Spektrometer benötigen Laborbedingungen und die für die Erzeugung von gepulster THz-Strahlung nötigen Titan-Saphier(Ti:Sa)-Laser mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm und Pulsen mit einer Länge von 10 bis 100 fs erschwerten die Etablierung der THz-Spektroskopie. Erst durch die Entwicklung kostengünstiger, effizienter Antennenstrukturen und den Einsatz von gepulsten Faserlasern bei einer Zentralwellenlänge von 1550 nm konnte der THz-Spektroskopie ein Aufschwung verliehen werden. Für ein umfassenderes Verständnis der THz-Spektroskopie und des Aufbaus von (gepulsten) THz-Systemen sind die Veröffentlichungen von Middleman [143], Tonouchi [144], Lee [25] und Jepsen [24] zu empfehlen, die auch als Grundlage für die kurze Beschreibung der Technik in den nachfolgenden Kapitel dienen.

Die aufwändigen THz-Systeme haben zwischenzeitlich die optischen Tische der Labore verlassen und werden als kompakte, vollständig fasergekoppelte und teils hochgradig automatisierte Systeme von verschiedenen Firmen weltweit vertrieben. In Deutschland werden solche THz-Systeme kommerziell u. a. von den Firmen *MenloSystem GmbH* (Martinsried), *Toptica Photonics AG* (Gräfelfing), *BATOP GmbH* (Jena) oder *Hübner GmbH & Co. KG* (Kassel) angeboten.

Bereits früh konnte der Nutzen der THz-Spektroskopie für die Charakterisierung von Kunststoffen erkannt werden, wie eine Vielzahl von Publikationen seit dem Jahr 2003 belegen [19]. Im folgenden Kapitel 3.1 wird zunächst die Wechselwirkung von Dielektrika mit einem externen, elektrischen Feld beschrieben. In diesem Zusammenhang wird insbesondere die komplexwertige relative Permittivität $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$, oftmals auch als Konstante der relativen Leitfähigkeit oder als dielektrische Funktion bezeichnet, eingeführt. Dieser Parameter, die sich ableitenden Größen des Brechungsindex n und des Absorptionskoeffizienten α stellen die wichtigsten Größen bei der Betrachtung von Spektren im THz-Frequenzbereich dar.

In Kapitel 3.2 wird die THz-Spektroskopie in ihren Grundzügen beschrieben und auf die in dieser Arbeit verwendeten Spektrometer eingegangen, bevor abschließend in Kapitel 3.3 die Auswertung der THz-Spektren mit der in dieser Arbeit verwendeten Software *TeraLyzer* erläutert wird.

3.1 Dielektrika im elektrischen Feld

Zunächst soll ein grundlegendes Verständnis der Wechselwirkung von elektrischen Feldern mit dielektrischen Materialien und deren mikro- sowie makroskopischer Beschreibung vermittelt werden, bevor der direkte Bezug zur THz-Spektroskopie hergestellt wird. Der Ausgangspunkt für die Verknüpfung der makroskopisch messbaren Größe der relativen Permittivität ϵ_r mit der mikroskopischen (molekularen) Größe der elektrischen Polarisierbarkeit a stellt die im 19. Jahrhundert von den Physikern Rudolf Clausius und Ottaviano Fabrizio Mossotti abgeleitete und nach ihnen benannte Gleichung dar. Darauf aufbauend soll eine kurze Betrachtung der Herleitung und der Definition der abgeleiteten Parameter des Brechungsindex n und des Absorptionskoeffizientens α gegeben werden. Für ein vertiefendes Verständnis empfehlen sich die Standardwerke von Kittel [111] und Ashcroft/Mermin [112], deren Lehrbücher auch für diese Abhandlung herangezogen worden sind.

Ein Dielektrikum ist eine elektrisch neutrale, also (fast) nicht leitende Substanz, deren Ladungsträger nicht frei beweglich sind. Somit stehen keine Ladungsträger zur Kompensation induzierter innerer Felder bereit. Die Folge ist, dass externe elektrische Felder das Material durchdringen können. Die meisten Kunststoffe besitzen keine oder nur eine äußerst geringe intrinsische elektrische Leitfähigkeit, vorausgesetzt, dass diese nicht mittels Zusatzstoffen modifiziert worden sind und können daher allgemein als Dielektrika aufgefasst werden [145].

Propagiert ein elektrisches Feld durch ein Dielektrikum mit der Teilchendichte ρ_N , induziert dieses atomare Dipolmomente \vec{p}_j , deren Summe pro Volumeneinheit die elektrische Polarisation \vec{P} darstellt (Pfeile kennzeichnen vektorielle Größen) [111], [112]:

$$\vec{P} = \sum_j \rho_N \vec{p}_j \quad (3.1)$$

Um einen elementaren Dipol zu beschreiben, ist eine mikroskopische Betrachtung der lokalen elektrischen Feldstärken \vec{E}_{lok} nötig. Hierzu ist es vorteilhaft, die Größe der Polarisierbarkeit \underline{a} einzuführen (unterstrichene Größen stellen im Weiteren komplexwertige Parameter dar):

$$\vec{p} = \underline{a} \vec{E}_{lok} \quad (3.2)$$

Das lokale elektrische Feld setzt sich hierbei aus der Summe aller im Material existierender Dipolmomente und dem äußeren elektrischen Feld zusammen. Ersteres kann durch eine leere Kugel mit Radius gleich der Ausdehnung des elementaren Dipols, in welcher das lokale elektrische Feld wirkt, angenähert werden. Unter der Annahme, dass es sich um ein homogenes, isotropes Dielektrikum handelt, kann die Summe der umgebenden Dipolfelder mit der makroskopischen Größe, der komplexwertigen Permittivität $\underline{\epsilon} = \epsilon_0 \underline{\epsilon}_r$, beschrieben werden. Hierbei beträgt die Vakuumpermittivität,

besser bekannt als Vakuumdielektrizitätskonstante $\epsilon_0 = \frac{10^7}{4\pi c_0^2} \approx 8,8542 \cdot 10^{-12} \frac{As}{Vm}$, wobei $c_0 \approx 2,997925 \cdot 10^8 \frac{m}{s}$ die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum beschreibt. Mittels der Permittivität $\underline{\epsilon}$ ist es möglich, die makroskopischen, dielektrischen Eigenschaften des Materials zu beschreiben, wobei die relative Permittivität $\underline{\epsilon}_r$ die Durchlässigkeit eines Dielektrikums für elektrische Felder angibt und das Verhältnis der Leitfähigkeit des Mediums im Vergleich zum Vakuum darstellt:

$$\underline{\epsilon} = \epsilon_0 \cdot \underline{\epsilon}_r = \epsilon_0 (\epsilon_r' - i \epsilon_r'') \quad (3.3)$$

Der Realteil der Permittivität betrifft die Berechnung der Kapazität, während der Imaginärteil die Energieabsorption des Mediums beschreibt.

Mit Hilfe von Gleichung (3.3) kann die elektrische Polarisation \vec{P} ausgedrückt werden als:

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\underline{\epsilon}_r - 1) \vec{E} = \epsilon_0 \underline{\chi} \vec{E} \quad (3.4)$$

In obiger Gleichung stellt $\underline{\chi}$ die elektrische Suszeptibilität, ein Maß, welches die Fähigkeit eines Materials zur Polarisation in einem elektrischen Feld beschreibt, dar [105]. In vielen Lehrbüchern der theoretischen Physik auf dem Gebiet der Elektrostatik und -dynamik (z.B. Nolting [146] oder Jackson [147]) wird die Größe der dielektrischen Verschiebung bzw. elektrischen Flussdichte \vec{D} eingeführt, welche die Dichte der elektrischen Feldlinien beschreibt:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} + (\epsilon_0 \underline{\epsilon}_r - \epsilon_0) \vec{E} = \epsilon_0 \underline{\epsilon}_r \vec{E} \quad (3.5)$$

Aus der komplexwertigen Permittivität $\underline{\epsilon}_r$ können die Größen des Brechungsindex \underline{n} , Extinktionskoeffizienten κ und Absorptionskoeffizienten α abgeleitet werden. Aus den grundlegenden Maxwell'schen Gleichungen folgt der Zusammenhang (3.6), wie ausführlich der Herleitung in [112] entnommen werden kann.

$$\underline{n}^2 = \underline{\epsilon}_r \cdot \mu_r \quad (3.6)$$

Die magnetische Permeabilität μ_r bestimmt die Durchlässigkeit eines Materials für magnetische Felder und drückt das Verhältnis zwischen magnetischer Flussdichte B und magnetischer Feldstärke H aus.

Insbesondere für die THz-Spektroskopie sind der Brechungsindex und der Absorptionskoeffizient von entscheidender Bedeutung. Aus dem Real- und Imaginärteil der komplexwertigen Permittivität lassen sich die realwertigen Größen berechnen:

$$n^2 = \frac{1}{2} \left(\sqrt{(\epsilon_r')^2 + (\epsilon_r'')^2} + \epsilon_r' \right) \quad (3.7)$$

$$\kappa^2 = \frac{1}{2} \left(\sqrt{(\epsilon_r')^2 + (\epsilon_r'')^2} - \epsilon_r' \right) \quad (3.8)$$

Die mit Hilfe von Gleichung (3.8) berechenbare Größe κ stellt den Extinktionskoeffizienten dar. Sie ist ein Maß der Dämpfung der elektromagnetischen Welle im Material. Gebräuchlicher ist jedoch die Verwendung des Absorptionskoeffizienten α , der unter Einbeziehung der Frequenz $f = \frac{\omega}{2\pi}$ wie folgt berechnet werden kann:

$$\alpha = \frac{2 \kappa \omega}{c_0} \quad (3.9)$$

Die Angabe der komplexwertigen Permittivität bzw. ihrer abgeleiteten Größen charakterisiert ein Material für spektroskopische Zwecke vollständig. In der Optik hat sich jedoch die Definition eines komplexwertigen Brechungsindex etabliert (vgl. [105], [147], [148]), welcher eine alternative Beschreibung eines optischen Mediums darstellt. Der komplexe Brechungsindex $\underline{n} \in \mathbb{C}$ steht über (3.10) in unmittelbarer Beziehung mit der Phasengeschwindigkeit v_{ph} , der Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0 und der relativen Permittivität $\underline{\epsilon}_r$:

$$v_{ph} = \frac{c_0}{\sqrt{\underline{\epsilon}_r}} = \frac{c_0}{\underline{n}} \quad (3.10)$$

Es folgt somit der direkte Zusammenhang zwischen Permittivität und Brechungsindex:

$$\underline{n} = \sqrt{\underline{\epsilon}_r} = n' - i n'' = n' - i \kappa = n \cdot (1 - i k) \quad (3.11)$$

Der Realteil $n' = n$ wird im Allgemeinen als Brechungsindex bezeichnet und in entsprechenden Tabellenwerken für verschiedene Materialien angegeben. In den folgenden Kapiteln wird daher mit Brechungsindex stets der Realteil bezeichnet. Die Größe $k = \frac{\kappa}{n'}$ symbolisiert den Absorptionsindex, welcher in einiger Literatur (z.B. [148]) verwendet wird. Aus Gleichung (3.11) ist es ferner möglich, den Absorptionskoeffizienten α als auch den Real- und Imaginärteil der Permittivität alternativ zu berechnen:

$$\alpha = \frac{2 n'' \omega}{c_0} = \frac{2 n' k \omega}{c_0} \quad (3.12)$$

$$\epsilon_r' = n^2 - \kappa^2 = n^2 - \left(\frac{\alpha c_0}{2 \omega} \right)^2 \quad (3.13)$$

$$\epsilon_r'' = 2 n \kappa = 2 n \left(\frac{\alpha c_0}{2 \omega} \right) \quad (3.14)$$

Auf die Berechnung dieser dielektrischen Parameter aus den aufgezeichneten THz-Signalen, um die charakteristischen optischen Eigenschaften der Polymere darzustellen, wird in Kapitel 3.3 später eingegangen.

Alle bisherigen Größen, insbesondere die Permittivität $\underline{\epsilon}_r$ und der komplexe Brechungsindex \underline{n} , wurden vereinfacht als nicht frequenzabhängige Größen dargestellt. Wird eine elektromagnetische Welle der Form (3.15) durch ein dispersives Medium transmittiert, so sind die dielektrischen Kennwerte stets eine Funktion der Frequenz bzw. der Wellenzahl $\bar{\nu} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi f}{c_0} = \frac{\omega}{c_0}$ [112]:

$$\underline{\vec{E}}(z, t) = \underline{\vec{E}}_0 \cdot \exp[-i(\bar{\nu} z - \omega t)] \quad (3.15)$$

Zum Verständnis des grundsätzlichen Verlaufs des Real- und Imaginärteils der Permittivität kann Gleichung (3.2) herangezogen werden. Die Polarisierbarkeit \underline{a} bestimmt im Wesentlichen das Verhalten von $\underline{\epsilon}_r$ und setzt sich aus drei grundlegenden Polarisationsmechanismen zusammen [147]:

- Elektronische Polarisierbarkeit \underline{a}_{el}
- Ionische Polarisierbarkeit \underline{a}_{ion}
- Orientierungspolarisierbarkeit \underline{a}_{ori}

Alle drei Polarisationsmechanismen zeigen einen mit zunehmender Frequenz abfallenden Verlauf, wie Abbildung 3.1 schematisch verdeutlicht.

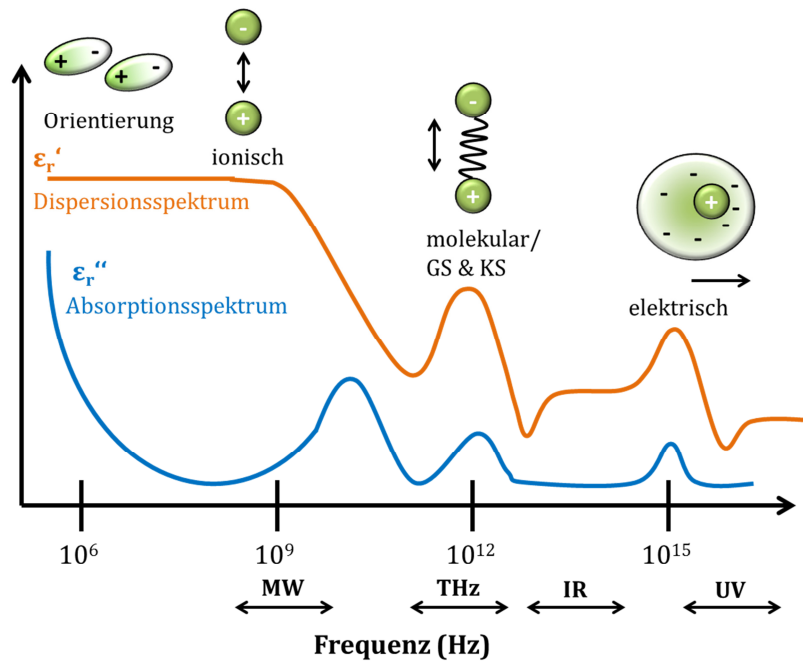


Abbildung 3.1: Verlauf des Real- und Imaginärteils der Permittivität $\underline{\epsilon}_r$. Der Ausfall der unterschiedlichen Polarisationsmechanismen im Frequenzbereich der Mikrowellen (MW), des Infrarots (IR) und des Ultravioletts (UV) beeinflussen die Verläufe des Dispersionsspektrums (ϵ_r') und des Absorptionsspektrums (ϵ_r''). Im THz-Frequenzbereich können Gitterschwingungen (GS) als auch Kettenschwingungen (KS) angeregt werden. Als Grundlage dienten [112], [146], [149], [150].

Elektronische Polarisierbarkeit

Jedes externe elektrische Feld verschiebt die Elektronenhülle eines jeden Atoms. Dieses Verhalten kann mit einem einfachen, klassischen Ansatz auf Basis eines Feder-Masse-Modells beschrieben werden. Hierbei wird die Elektronenwolke als starrer, kugelförmiger Körper und der Atomkern als Fixpunkt angenähert, die mit einer Feder verbunden sind [111]. Mit Hilfe dieses Modells, welches bereits 1850 von O. F. Mossotti angewandt wurde, um die atomare Polarisierbarkeit zu berechnen [150], ist es nun möglich, die elektronische Polarisierbarkeit $\underline{\alpha}_{el}$ in Abhängigkeit der Elektronenmasse, Elektronenladung und der theoretischen Federkonstante zu berechnen (vgl. hierzu [147], [151]). Die elektronische Polarisierbarkeit ist besonders im UV-Frequenzbereich dominant, jedoch ist sie in allen niedrigeren Frequenzbereichen, wenn auch schwächer ausgeprägt, vorhanden.

Ionische Polarisierbarkeit

Neben der Verschiebung der Elektronenhülle können sich in einem externen elektrischen Feld positive und negative Ionen elastisch gegeneinander verschieben. Dieser Effekt der ionischen Polarisierung ist jedoch bei Materialien mit kovalenten Bindungen nicht dominant und kann vernachlässigt werden [104]. Im Gegensatz hierzu nimmt die ionische Polarisierbarkeit bei heteropolaren Bindungen eine dominantere Rolle ein: Dies erklärt die hohen Werte der Permittivität für Materialien, basierend auf reinen Ionenkristallen (NaCl, Al₂O₃) [150]. Bei der Beschreibung der ionischen Polarisierbarkeit werden Kern und Elektronenhülle als Einheit betrachtet, somit wird die Masse des Atomkerns in den Differentialgleichungen zur Beschreibung des Schwingungssystems berücksichtigt. Die berechneten Eigenfrequenzen liegen nun vermehrt im IR-Frequenzbereich, so dass die ionische Polarisierbarkeit im UV-Bereich nahezu ausfällt. Bei Frequenzen unterhalb des IR-Bereichs kann ebenfalls eine schwache ionische Polarisierbarkeit auftreten [112], [150].

Jeweils in einem Intervall um die berechneten Eigenfrequenzen ist für den Ausfall der elektronischen und ionischen Polarisierbarkeit ein anomaler, d.h. mit steigender Frequenz abnehmender, Verlauf des Brechungsindex n und somit des Realteils der Permittivität (Dispersionsspektrum) festzustellen [104], [111], [112]. Im Absorptionsspektrum (Imaginärteil der Permittivität ϵ_r'' bzw. Absorptionskoeffizient α) ist an entsprechender Stelle eine Dämpfung zu erkennen. Diese frequenzabhängigen Charakteristika lassen sich mit Hilfe des Modells der erzwungenen, gedämpften Schwingung, d.h. durch die mathematische Betrachtung der induzierten Dipole als Lorentz-Oszillatoren, nachvollziehen [106].

Orientierungspolarisation

Besitzen Moleküle ein permanentes Dipolmoment, das auch ohne externes elektrisches Feld vorhanden ist, so kann dieses orientiert werden. Die Dipolmomente solcher polarer Moleküle sind etliche Größenordnungen größer als die, die durch ionische oder elektrische Verschiebungspolarisationsmechanismen induziert werden können und es ist zu erwarten, dass diese einen beträchtlichen Beitrag zur Polarisierbarkeit des Mediums liefern [112]. Im Vergleich zu induzierten Dipolen besitzen die durch Orientierungspolarisation hervorgerufenen Dipole keine Rückstellkraft, d. h. die orientierten Permanentdipole werden nicht in die Ruhelage zurück gefedert, sondern folgen dem elektrischen Wechselfeld. Bei Verschwinden des äußeren elektrischen Feldes sorgt die thermische Bewegung dafür, dass die Dipole isotrop verteilt sind und das resultierende Dipolmoment der Volumeneinheit Null ist. Je höher die Temperatur ist, desto geringer ist der Orientierungsgrad [152]. Da keine Rückstellkraft existiert, resultieren auch keine Eigenfrequenzen. Lediglich eine gewisse Trägheit, beschrieben durch eine Relaxationszeit, kann festgestellt werden. Die Orientierungspolarisation fällt im hohen MW-Frequenzbereich, also niedrigem THz-Frequenzbereich, aus und ist mit einem starken Abfall von ϵ_r' verknüpft (siehe Abbildung 3.1). Bei polaren Materialien, wie bei einigen später in dieser Arbeit behandelten Kunststoffen (z.B. PET, PBT, PS), ist die Orientierungspolarisation maßgeblich für das Verhalten des Verlaufs der Permittivität verantwortlich [25].

Den Zusammenhang zwischen der beschriebenen makroskopischen Größe der komplexwertigen Permittivität $\underline{\epsilon}_r$ und den mikroskopischen Eigenschaften der Polarisierbarkeit \underline{a} sowie der Teilchendichte ρ_N drückt die Clausius-Mossotti-Gleichung aus [111]:

$$\frac{\underline{\epsilon}_r - 1}{\underline{\epsilon}_r + 2} = \frac{\rho_N \cdot \underline{a}}{3 \epsilon_0} \quad (3.16)$$

Gleichung (3.16) kann unter Verwendung der Beziehungen für $\underline{\epsilon}_r$ in die Lorentz-Lorenz-Gleichung überführt werden:

$$\frac{\underline{n}^2 - 1}{\underline{n}^2 + 2} = \frac{\rho_N \cdot \underline{a}}{3 \epsilon_0} \quad (3.17)$$

Die obige Betrachtung zeigt, dass im THz-Frequenzbereich, welcher zwischen dem MW- und dem IR-Bereich liegt, eine Vielzahl von Polarisationsmechanismen zur Verfügung stehen. Im Vergleich zum UV-Frequenzbereich kann sowohl die Orientierungspolarisation als auch die ionische Polarisierbarkeit der Materialien zu Wechselwirkungen der Materie mit der THz-Strahlung führen.

Prinzipiell ist es möglich, die optischen Parameter n , α bzw. ϵ_r' und ϵ_r'' mit den in diesem Kapitel gezeigten Gleichungen ineinander zu überführen. Als Grundlage hierfür

dient die Kramers-Kronig-Beziehung, welche Real- und Imaginärteil von Funktionen in Form einer Integralgleichung in Beziehung zueinander setzt [104]. So gilt:

$$n(\omega) = 1 + \frac{c_0}{\pi} \cdot CH \int_0^{\infty} \frac{\alpha(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \quad (3.18)$$

Beziehungsweise angewandt auf die komplexwertige Permittivität $\epsilon_r = \epsilon_r' - i \epsilon_r''$:

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \cdot CH \int_0^{\infty} \frac{\Omega \cdot \epsilon_r''(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \quad (3.19)$$

In Gleichung (3.18) und (3.19) ist ω eine charakteristische, reelle Kreisfrequenz, ebenso wie Ω , das als Integrationsvariable über den Imaginärteil fungiert. CH symbolisiert den Cauchy-Hauptwert (engl. Cauchy principal value) des Integrals, wobei der Realteil der Permittivität ϵ_r' gerade und der Imaginärteil ϵ_r'' als ungerade definiert ist.

Im Gegensatz zu klassischen spektroskopischen Verfahren, welche vorwiegend in der physikalischen und analytischen Chemie zum Einsatz kommen, wie die FTIR- oder die UV/VIS-Spektroskopie, erlaubt die THz-Zeitbereichsspektroskopie das Erfassen der kompletten komplexwertigen Permittivität mittels einer Messung. Eine Berechnung des Real- oder Imaginärteils der Permittivität entfällt, da beide Größen unabhängig voneinander aus den Messdaten extrahiert werden können. Aufgrund des kohärenten Messverfahrens, wie später noch in Kapitel 3.2 erläutert, ist es möglich, aus der Phasendifferenz $\Delta\Phi$ und den komplexen elektrischen Feldstärken eines Proben- und Referenzspektrums die komplexwertige Permittivität vollständig zu bestimmen.

3.2 Einführung in die Terahertz-Messtechnik

Die THz-Strahlung oder auch Terahertz-Wellen stellen eine wichtige Grundlage dieser Arbeit dar, fungieren sie doch als elektromagnetische Strahlung mit welcher alle Proben in dieser Arbeit durchleuchtet werden. Unter dem Begriff der Terahertz-Strahlung, oftmals auch als Ferninfrarot bezeichnet, ist ein definierter Bereich im elektromagnetischen Spektrum zu verstehen, der sich über den Frequenzbereich von 100 GHz bis ca. 10.000 GHz, somit von 0,1 bis 10 THz erstreckt [24]. Die Lage dieses speziellen Frequenzbereichs ist in Abbildung 3.2 zu erkennen. Eine scharfe Abgrenzung zu den angrenzenden Bereichen, dem im Vergleich zur THz-Strahlung niederfrequenten Mikrowellen- und dem höherfrequenten Infrarotbereich, ist nicht möglich [25]. Die Spektralbereiche verlaufen ineinander. Dies ist auch dem Zugang zum Terahertz-Frequenzbereich geschuldet, da sowohl die Erschließung aus dem optischen Bereich, vom höherfrequenten Infraroten, als auch über die elektronische Seite, vom niederfrequenten Mikrowellenbereich, erfolgen kann [21].

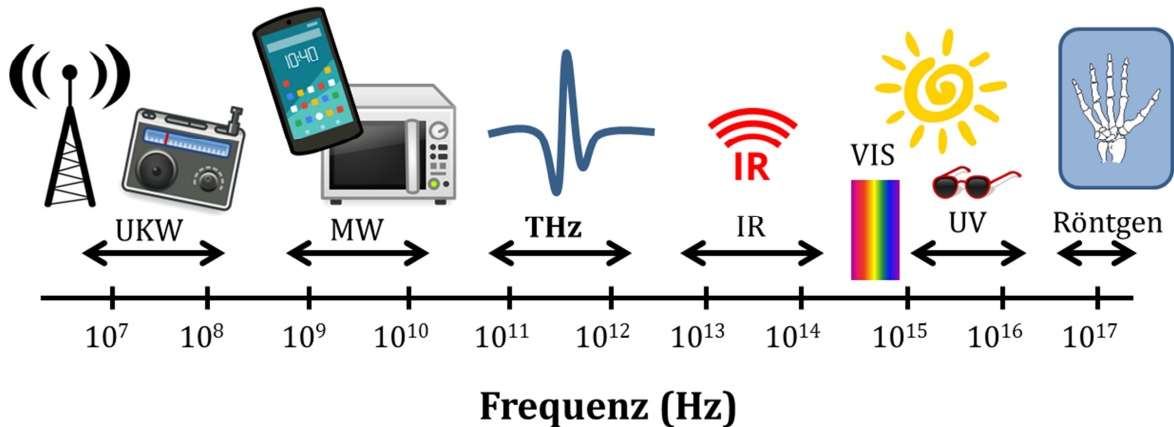


Abbildung 3.2: Ausschnitt des elektromagnetischen Spektrums mit Einordnung des THz-Frequenzbereichs.

In der Spektroskopie ist es oftmals üblich, die gewonnenen Spektren nicht über der Frequenz, sondern über der Wellenlänge, Wellenzahl oder Energie aufzutragen. Der Wellenlängenbereich der THz-Strahlung erstreckt sich von ca. 3 mm bis 30 μm , daraus ergeben sich Wellenzahlen ($\bar{\nu} = \lambda^{-1}$) von 3,33 cm^{-1} bis 333 cm^{-1} . Die THz-Strahlung liefert ähnlich große Eindringtiefen wie Mikrowellen [25], [74]. Im Vergleich zur höherfrequenten IR- oder gar Röntgenstrahlung fallen die zugehörigen Photonenenergien niedriger aus. Diese liegen im Bereich von 0,4 bis 41 meV und wirken auf eine Vielzahl von Materialien nicht ionisierend. Wegen dieser charakteristischen Eigenschaften eignet sich die THz-Strahlung für die zerstörungsfreie Materialprüfung von Dielektrika, wie zum Beispiel Polymeren.

Zum Ende des 20. Jahrhunderts wurde stets von der Terahertz-Lücke gesprochen, da der Frequenzbereich technisch nur schwer zu erschließen war. Erst durch die technische Verbesserung der Halbleiterprozessierung und der damit verbundenen Herstellung verbesserter Antennenstrukturen, kombiniert mit dem rasanten Fortschritt der Halbleiterlaserentwicklung, konnte der THz-Frequenzbereich erschlossen werden. Einen wichtigen Meilenstein stellt hierbei die 1947 von Marcel J. E. Golay entwickelte und nach ihm benannte Golay-Zelle dar, welche die Detektion der THz-Strahlung bei Raumtemperatur auf Basis einer pneumatischen Strahlungsdetektion erlaubt [153].

Generell lassen sich THz-Systeme in zwei Kategorien einteilen [21], [25], [154]:

- Dauerstrichsysteme, die kontinuierlich eine feste Wellenlänge (Frequenz) emittieren. Diese werden oft nach der englischen Kurzform als cw-Systeme bezeichnet (cw: engl. für continuous wave).
- Gepulste Systeme, die ein breitbandiges Spektrum der dielektrischen Parameter liefern. Diese werden i. d. R. als THz-Zeitbereichsspektrometer oder kurz THz-TDS-System bezeichnet (TDS engl. für time-domain spectroscopy).

Im Vergleich zu den kostengünstigeren cw-Systemen liefern gepulste Systeme deutlich mehr Informationen über die dielektrischen Größen einer Probe, greifen jedoch auf die

noch relativ teure Technologie der Kurzzeitpuls-Laser zurück. Der Vorteil der cw-Systeme basiert auf der Verwendung von Halbleiterlaserdioden, was zu einer deutlichen Kostenreduzierung führt. Als Nachteil wurde lange Zeit die nicht zugängliche Phaseninformation angesehen. Durch die Entwicklung durchstimmbarer cw-Systeme, d. h. Systeme deren emittierte THz-Frequenz variabel ist, können aktuelle Systeme auch eine quasi Phaseninformation generieren, aus der eine Extraktion des Brechungsindex möglich ist [19, 20]. Es ist dabei zwingend erforderlich die optische Dicke des Materials zu kennen und ggf. durch andere interferometrische Methoden zu bestimmen. Durch die Durchstimmbarkeit der emittierten Frequenz erzielen cw-Systeme eine verbesserte spektrale Auflösung [20, 21] und erleichtern die Identifikation von scharfen Spektrallinien im Probenspektrum. Die heutigen cw-Systeme erzielen jedoch nur eine maximale Bandbreite von 2,5 bis 2,7 THz (z.B. TeraScan der Firma *Toptica Photonics AG*), während gepulste THz-TDS-Systeme Bandbreiten von 4 THz (z.B. TeraK15 von *MenloSystems GmbH*) bis zu 6 THz (z.B. TeraFlash der Firma *Toptica Photonics AG*) erreichen. Die reduzierte Bandbreite von cw-Systemen lässt sich auf die Antennensubstrate zurückführen. Da die Durchstimmbarkeit auf einer Modulation der Anregungsfrequenz basiert, muss das Antennensubstrat bei einer Vielzahl von Anregungsfrequenzen modulierbar sein. Dies stellt eine enorme Anforderung dar. Einen guten Vergleich der beiden Technologien liefern die Publikationen, an die diese und die nachfolgenden Darstellungen angelehnt sind, von Lee [25], Bründermann [154], Peiponen [21] und Karpowicz [158], während Stanze einen umfassenden Überblick über die Komponenten und Funktionsweisen von cw-Systemen gibt [159] und Baaske deren Einsatzpotentiale in der zerstörungsfreien Materialanalytik beschreibt [160].

Für die Detektion von Spektrallinien in Kunststoffen, insbesondere Polyestern, die in dieser Arbeit untersucht worden sind (siehe Kapitel 4), eignen sich aufgrund ihrer höheren Bandbreite gepulste THz-TDS-Systeme. Im Folgenden wird daher ausschließlich auf die Grundlagen der gepulsten THz-Zeitbereichsspektroskopie-Systeme und ihr kohärentes Messverfahren, ausgehend von einer optischen Erzeugung, eingegangen. Darüber hinaus existieren noch eine Vielzahl von Verfahren und Modifikationen zur Erzeugung von THz-Strahlung, wie sie unter anderem für plasmabasierte Breitbandsysteme [161] oder elektronische Sub-Terahertz-Systeme (bis 300 GHz, [162]) eingesetzt werden können.

3.2.1 Erzeugung von THz-Strahlung

In den Anfängen der THz-Spektroskopie stellte die breitbandige Erzeugung und Detektion von THz-Strahlung eine große technische Herausforderung dar [22], [25]. Bei der THz-Zeitbereichsspektroskopie erzeugen ultraschnelle, kurze Laserpulse eines Femtosekunden-Lasers in einem photoleitenden Halbleitermaterial mit integrierter Antennenstruktur frei bewegliche Ladungsträger, die sich als Ladungen in einem extern angelegten elektrischen Feld bewegen und analog dem Prinzip des Hertz'schen Dipols

elektromagnetische Strahlung emittieren [163]. Das Strahlungsspektrum dieser Strahlung liegt im THz-Frequenzbereich.

Das entscheidende Bauteil zur Erzeugung und späteren Detektion von THz-Strahlung ist neben dem Laser die Antenne [21]. Prinzipiell unterscheiden sich der Aufbau der Antenne und die Wahl des entsprechenden Substratmaterials von dem verwendeten Laser und dessen zentraler Wellenlänge, die zur Generierung freier Ladungsträger im Antennensubstrat genutzt wird. Die heute eingesetzten Laser basieren auf einem Titan-Saphier-Laser mit einer Wellenlänge von 800 nm oder einem, meist fasergekoppelten, Femtosekundenlaser auf Basis von 1550 nm [17], [164].

Die Wahl des Substrats ist abhängig von der verwendeten Anregungswellenlänge des gepulsten Lasersystems. Auf diesem wird mittels Photolithographie eine Dünnschicht-antennenstruktur aus Gold und Germanium oder Gold und Titan aufgebracht [165]. Die verwendete Form der Antennenstruktur hat hierbei Einfluss auf das abgestrahlte THz-Spektrum [166]. Die einfachste eingesetzte Struktur ist die Streifenleitung. Der Elektrodenabstand ist herstellerabhängig, beträgt jedoch meist einige Mikrometer.

Die gepulste Laserstrahlung trifft zwischen den Antennenstreifen auf das Halbleitersubstrat, woraufhin angeregte Ladungsträger im Substrat erzeugt werden, die durch das elektrische Wechselfeld, welches an die Antennenstruktur angelegt ist, beschleunigt werden. Durch die Beschleunigung resultiert den Maxwell'schen Gleichungen nach ein zeitabhängiger, veränderlicher Strom $\vec{j}(t)$ [167]:

$$\nabla \times \vec{E}_{THz} = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}(t) \propto -\frac{\partial}{\partial t} \vec{j}(t) \quad (3.20)$$

Das elektrische Feld der THz-Welle $\vec{E}(t)$ ist nach Gleichung (3.20) proportional zur zeitlichen Änderung des Stroms $\vec{j}(t)$. Für die grundlegende Beschreibung der Dynamik von Ladungsträgern in Halbleitersubstraten bietet sich das Drude-Lorentz-Modell an (vgl. die Grundlagenwerke von Kittel [111] und Ascroft [112]). Der gesuchte Stromfluss lässt sich demnach mit Hilfe der Photostromdichte $\vec{j}(t) = e n(t) \vec{v}(t)$ als System gekoppelter Differentialgleichungen (kurz: DGL-System) beschreiben [168]:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\frac{n(t)}{\tau_c} + G(t) \quad (3.21)$$

$$\frac{d\vec{P}_{sc}(t)}{dt} = -\frac{v(t)}{\tau_s} + \frac{e}{m_e^*} \left(\vec{E}_0 - \frac{\vec{P}_{sc}(t)}{\eta\epsilon} \right) \quad (3.22)$$

$$\frac{d\vec{P}_{sc}(t)}{dt} = -\frac{\vec{P}_{sc}(t)}{\tau_r} + \vec{j}(t) = -\frac{\vec{P}_{sc}(t)}{\tau_r} + e n(t) \vec{v}(t) \quad (3.23)$$

Da die sogenannte „Löcherleitung“, ein Effekt auf Basis der entstehenden Löcher im Halbleitersubstrat, bei Anregung der Elektronen nur einen geringen Beitrag zur Gesamtleitung leisten, wird diese im Drude-Lorentz-Modell nicht berücksichtigt [111]. Im obigen Gleichungssystem der gekoppelten DGLs stellt $n(t)$ die Elektronendichte im Halbleitersubstrat und $\vec{v}(t)$ die Elektronengeschwindigkeit dar, während deren Ladung durch e , die Elementarladung, und ihre effektive Elektronenmasse mit m_e^* berücksichtigt wird. Freie Ladungsträger werden in einem Halbleiter, auf Basis des obigen mathematischen Ansatzes, durch die optische Anregung mittels eines Laserpulses erzeugt und folgen dessen Intensität, während das durch die angelegte Spannung resultierende elektrische Wechselfeld \vec{E}_0 die Elektronen und Löcher trennt. Die Polarisation $\vec{P}_{sc}(t)$ dieser wirkt als Abschirmung gegenüber dem externen elektrischen Feld. Die Größe η stellt lediglich einen Geometriefaktor dar und ϵ die Permittivität. Das Gleichungssystem wird durch Zeitkonstanten τ vervollständigt. Generell gilt für diese nach Jepsen [168]: $\tau_s \ll \tau_c \ll \tau_r$, wobei die typischen Größenordnungen bei $\tau_s < 100$ fs und $\tau_c, \tau_r \approx 1$ bis 100 ps liegen.

- τ_c : Einfangzeit für Ladungsträger in die Störstellen des Substrats
- τ_s : Streuzeit
- τ_r : Lebensdauer, bzw. Rekombinationszeit der freien Ladungsträger

Eine anschauliche Darstellung der Vorgänge der Erzeugung von THz-Strahlung ist in Abbildung 3.3 zu sehen.

Das gekoppelte Gleichungssystem lässt sich nicht analytisch lösen. Es existieren ausschließlich numerische Lösungen. Unter Annahme einer Dirac- oder Gaußförmigen Anregungsfunktion des Laserpulses $G(t)$ können die Ladungsträgerdichte $n(t)$ und die Geschwindigkeit $\vec{v}(t)$ näherungsweise bestimmt werden, so dass die zeitliche Ableitung des Photostroms $\vec{j}(t)$ dann das elektrische Feld $\vec{E}_{THz}(t)$ liefert:

$$\frac{d\vec{j}(t)}{dt} \propto \vec{E}(t) \quad (3.24)$$

Demnach hat der THz-Puls, welcher zunächst der Intensität des optischen Laserpulses folgt, seinen Nulldurchgang im Maximum der Photostromdichte.

Nach der Emission der THz-Strahlung propagiert diese durch eine Siliziumlinse, welche auf der den Elektroden gegenüberliegenden Seite aufgebracht ist. Die Siliziumlinse dient der verbesserten Auskopplung und Vorkollimierung der Strahlung, die im Anschluss durch den optischen Aufbau im Spektrometer durch die Probe und abschließend auf den Detektor geführt wird. Der Aufbau eines Spektrometers, wie es in Transmissionsgeometrie in dieser Arbeit verwendet worden ist, wird in Kapitel 3.2.3 erläutert und skizziert.

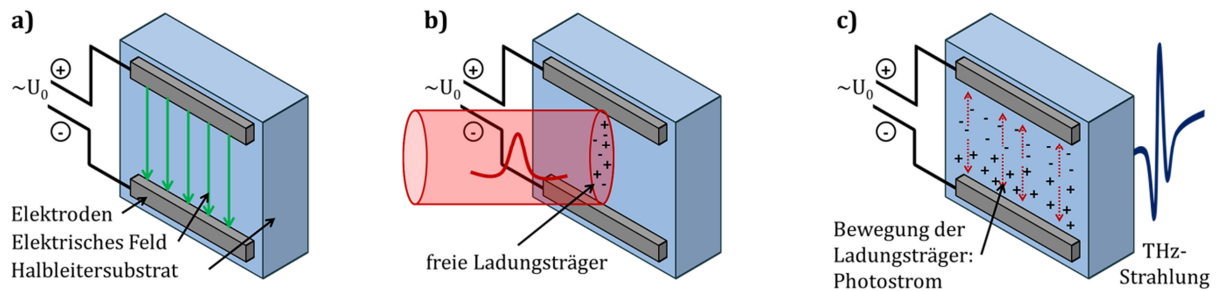


Abbildung 3.3: Graphische Darstellung der Erzeugung von THz-Strahlung. a) Halbleitersubstrat mit Antennenstruktur und angelegtem elektrischen Feld (grün: Feldlinien). b) Optischer fs-Laserpuls (rot) erzeugt zwischen den Streifenkontakten freie Ladungsträger, Elektronen ($-$) und Löcher ($+$). c) Ladungsträger werden im elektrischen Feld getrennt und beschleunigt. Hierbei wird THz-Strahlung emittiert.

Es lässt sich festhalten, dass für die Erzeugung von THz-Strahlung Substrate mit einer hohen Photostromdichte benötigt werden, um die optimale Leistung bzw. maximale Bandbreite erzielen zu können. Im Bereich der klassischen THz-TDS-Systeme, deren Anregungswellenlänge bei 800 nm, liegt haben sich LT-GaAs-Substrate² etabliert [29, 35], während sich für eine Anregung mittels Laserstrahlung bei 1550 nm Heterostrukturen auf Basis von InGaAs als geeignet erwiesen haben [171].

3.2.2 Detektion von Terahertz-Signalen

Die Detektion von THz-Signalen kann ebenfalls mit photoleitenden Antennen erfolgen, unabhängig von der gewählten Geometrie des THz-Spektrometers. Prinzipiell kann zwischen Transmissions- und Reflexionssystemen unterschieden werden. Bei ersterem propagiert die THz-Welle ausgehend vom Emittor und gelenkt von optischen Bauteilen durch eine Probe und wird anschließend auf die Detektorantenne fokussiert. Bei einem Reflexionsaufbau sind Emittor und Detektor auf einer Seite der Probe angeordnet, so dass der an der Oberfläche der Probe reflektierte Puls detektiert wird. Das generelle physikalische Prinzip der Detektion ist bei beiden Aufbauvarianten jedoch gleich [24].

Die zeitliche Dauer eines THz-Signals liegt im Pikosekundenbereich, so dass elektronische Messgeräte in der Regel zu langsam sind, um die Pulsform direkt zu erfassen. Zum Zeitpunkt des Auftreffens des optischen fs-Laserpulses auf die Detektorantenne werden analog zur Sendeantenne freie Ladungsträger im Halbleitersubstrat erzeugt, die im elektrischen Feld beschleunigt werden. Im Gegensatz zum THz-Emittor wird dieses nicht durch eine angelegte Spannung, sondern durch das eintreffende elektrische Feld der THz-Welle erzeugt. Es handelt sich hierbei stets um die momentane Feldstärke der THz-Welle, die in einer festen Phasenbeziehung zum eintreffenden optischen Laserpuls steht. Wird diese Beziehung nun zeitlich verzögert, so

² LT: engl. für low temperature. Es handelt sich hierbei um eine bei tiefen Temperaturen gewachsene Galliumarsenid-Schicht. Durch die Verwendung von Temperaturen unter 300 °C wird ein leicht erhöhter Arsenanteil erzielt. Nach einer thermischen Behandlung ergibt sich ein höherer Anteil von Störstellen, welche die Rekombinationszeit von angeregten Ladungsträgern verringern [170].

wird sukzessiv die eintreffende Pulsform der THz-Welle ab gerastert. Die einzelnen Messwerte des Photostroms werden dann zur finalen THz-Pulsform zusammengesetzt. Hierbei wird das eigentliche THz-Signal „unterabgetastet“, da die Einzelwerte des zusammengefügteten Gesamtsignals von unterschiedlichen, zeitlich versetzten THz-Pulsen stammen.

Die Verzögerung des optischen Laserpulses kann auf vielfältige Weise erfolgen. Hier wird die ursprünglichste Form auf Basis einer motorisierten Freistrahl-Lineareinheit mit Retroreflektor diskutiert, welche auch in dem verwendeten Spektrometer nach Abbildung 3.4 schematisch dargestellt ist. Für eine Erhöhung der Abtastgeschwindigkeit eignen sich neuere Konzepte, wie der Einsatz von Faserstreckern oder Shaker. Ein Überblick über diese Konzepte bietet die Arbeiten von N. Krumbholz [172].

Bei der physikalischen Betrachtung zeigt sich, dass die veränderliche Größe die modulierte Ladungsträgerdichte im Halbleitersubstrat ist. Für eine optimale Detektion des THz-Pulses wäre eine Dirac-förmige Ladungsträgerdichte-Modulation erforderlich, in der Realität besitzen die verwendeten Substrate jedoch eine zunächst stark ansteigende und dann mit der Zeit langsam abklingende zeitliche Ladungsträgerdichte $n(t)$ [173]. Dieses Verhalten kann durch eine Exponentialfunktion mit der Lebensdauer τ_c beschrieben werden:

$$n(t) = n(t = 0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \quad (3.25)$$

Der in der Detektorantenne gemessene Photostrom ist direkt proportional zum Korrelationsintegral zwischen dem einfallenden elektrischen Feld der THz-Welle und der Modulation der Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit von der Repetitionsdauer des optischen Laserpulses $f_{Rep} = 1/T$ und dessen zeitlicher Verzögerung Δt .

$$I(\Delta t) \propto f_{Rep} \int_0^T E_{THz}(t + \Delta t) n(t) dt \quad (3.26)$$

Gleichung (3.26) verdeutlicht, dass nicht der THz-Puls, sondern der Photostrom, hervorgerufen von einer zeitlichen Modulation der Ladungsträgerdichte aufgrund des einfallenden elektrischen Feldes detektiert wird.

Nach Einsetzen von Gleichung (3.25) in (3.26) ist offensichtlich, dass das exponentielle Abklingverhalten der Ladungsträgerdichte zu einem Verschmieren des eigentlichen Signals führt. Dies kann durch eine hinreichend kleine Lebensdauer der Ladungsträger im Substrat kompensiert werden.

Im Gegensatz zu den Substratmaterialien, welche für THz-Emitter verwendet werden, sollten Materialien für THz-Detektoren daher eine kurze Lebensdauer, somit eine schnelle Relaxationszeit besitzen, um eine schnelle Rekombination der erzeugten freien Ladungsträger zu ermöglichen. Hierzu eignen sich für die Anregung mit einem 800 nm Laser ebenfalls LT-GaAs-Substrate, während für eine Anregung bei 1550 nm nach

aktuellem Forschungsstand Strukturen aus Basis von InGaAs/InAlAs zu bevorzugen sind [174]. Parallel hierzu werden jedoch Antennensubstrate erforscht, welche sowohl als Emitter als auch als Detektor Substrat verwendet werden können. Ein potentiell in Frage kommendes Material könnte mit Eisen dotiertes InGaAs sein [175].

Die spektrale Auflösung eines auf dem hier vorgestellten Prinzip operierenden THz-Spektrometers ergibt sich aus der Länge des abgetasteten Zeitfensters ΔT und der Anzahl der aufgezeichneten Punkte S zu [21], [154]:

$$\Delta f = \frac{1}{S \cdot \Delta T} \quad (3.27)$$

Alle in dieser Arbeit aufgezeichneten Signale, unabhängig von den verwendeten Spektrometern, wurden mit einem Zeitfenster von mindestens 100 ps aufgezeichnet, so dass stets eine Frequenzauflösung von mindestens 10 GHz erzielt wird.

3.2.3 Transmissionsaufbau eines Spektrometers

Die erzeugte THz-Strahlung muss mit Optiken ausgehend vom Emitter durch oder auf die Probe und dann zum Detektor geführt werden. Im Gegensatz zur Lichtleitung des optischen Laserpulses mittels Glasfasern erfolgt die Leitung der THz-Strahlung meist im Freistrahlaufbau, da entsprechende Wellenleiter, die den kompletten THz-Frequenzbereich breitbandig abdecken, nicht existieren. Vielversprechende Ansätze zur Leitung von niederfrequenter Sub-THz-Strahlung (im Bereich von 120 GHz = 0,12 THz) mit 3D-gedruckten Optiken liefern die Arbeiten von Busch [176] und Weidenbach [177]. Die Führung von THz-Strahlung kann sowohl mittels Kunststofflinsen als auch durch Parabolspiegel erfolgen. Kunststofflinsen eignen sich insbesondere für den industriellen Einsatz, da diese weniger sensitiv auf Umwelteinflüsse reagieren, während in breitbandigen Spektrometern auf Hohlspiegel in Form eines Rotationsparaboloids („Parabolspiegel“) zurückgegriffen wird, um Absorptions- und Dispersionserscheinungen aufgrund der Propagation durch das Linsenmaterial zu vermeiden.

Prinzipiell werden Transmissions- und Reflexionsaufbauten unterschieden. Bei einem Transmissionsaufbau sind Emitter und Detektor gegenüberliegend angeordnet und die THz-Strahlung transmittiert durch die Probe, während im klassischen Reflexionsansatz Emitter und Detektor derselben Probenseite zugewandt sind und die reflektierte THz-Strahlung detektiert wird. In dieser Arbeit werden weitestgehend nur Transmissionsmessungen durchgeführt, so dass im Folgenden ausschließlich auf diesen experimentellen Aufbau eingegangen wird. Für ein tiefergehendes Verständnis der Reflexionsgeometrie sei der Verweis auf [21], [178] gegeben. Im Allgemeinen wird der Reflexionsansatz vor allem im industriellen Umfeld, wie bei der Rohrwanddickenmessung [62] und der oberflächennahen Faserorientierung- oder Additivgehaltsbestimmung [178] angewandt.

Schematisch ist der Aufbau eines Freistrah-THz-Systems in Transmissionsgeometrie in Abbildung 3.4 skizziert. Bei einem faserbasierten THz-System kann eine kompaktere Bauweise realisiert werden, da die komplette Wegstrecke des optischen Pfades (Pfad des fs-Laserpulses; in Abbildung 3.4 rot gestrichelt dargestellt) in einer Glasfaser geführt werden kann, wie in [61], [179] von Vieweg und Krumbholz beschrieben wird. Die emittierten Laserpulse werden mittels eines Strahlteilers in einen Emitter- und einen Detektorpfad aufgeteilt, welche die gleiche Weglänge besitzen. Nur durch die strenge Einhaltung der gleichen Pfadlängen von Detektorarmlänge l_{RX} und Emitterarmlänge l_{TX} kann die kohärente Erzeugung von freien Ladungsträgern in den Antennen gewährleistet werden. Hierbei müssen noch die Verschiebung des optischen Pulses aufgrund der Verzögerungseinheit (Δl) sowie die THz-Pfadlänge l_{THz} berücksichtigt werden. Es gilt demnach $l_{RX} = l_{TX} + \Delta l + l_{THz}$.

Die durch den Emitter abgestrahlte THz-Strahlung wird zunächst kollimiert und anschließend auf die Probe fokussiert. Die durch die Probe transmittierte Strahlung wird dann auf den Detektor geleitet. Abhängig vom verwendeten THz-Spektrometer kann dieser Aufbau noch durch Positioniereinheiten für die Probe ergänzt werden, um so alternierende Messungen zwischen Probe und Referenz (meist trockene Luft oder N₂-Atmosphäre) zu ermöglichen.

Alle in dieser Arbeit verwendeten Proben sind unter Stickstoffatmosphäre vermessen worden, da der in der Atmosphäre vorhandene Wasserdampf THz-Strahlung absorbiert. Das Wassermolekül besitzt aufgrund seiner Rotationssymmetrie eine Vielzahl von diskreten Absorptionsbanden im THz-Frequenzbereich (0,3 bis 3,0 THz: 55 Absorptionslinien nach [180]), die in den gemessenen Spektren sowohl in Referenz- als auch Probenspektren sichtbar werden. Umfangreiche Veröffentlichungen von Hall [180] und Exter [181] listen diese Banden auf. Insbesondere bei der Ermittlung von genauen Materialdaten ist nicht auszuschließen, dass Wasserabsorptionslinien charakteristische, spektrale Absorptionseigenschaften der Polymere überlagern, so dass eine Messung unter Stickstoffatmosphäre zu bevorzugen ist. Stickstoffmoleküle besitzen aufgrund eines fehlenden Dipolmoments und ihres linearen Aufbaus keine Absorptionsbanden im THz- bzw. ferninfraroten-Frequenzbereich [182].

Ein THz-Signal und das dazugehörige Frequenzspektrum sind in Abbildung 3.5 zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die THz-Welle, welche durch die Probe (hier Polyamid 6.6) transmittiert ist, sowohl eine zeitliche Verzögerung Δt als auch eine Dämpfung ΔA erfährt. Die spektralen Daten können mit einer Fouriertransformation des ursprünglichen Signals im Zeitbereich gewonnen werden [183]. Hierbei wird ein komplexes Spektrum mit Phasen- und Amplitudeninformationen ermittelt. Die THz-Zeitbereichsspektroskopie ermöglicht demnach die Extraktion der komplexen Feldstärke, deren Betrag in dB als Frequenzspektrum in Abbildung 3.5 gezeigt ist. In der Praxis wird meist auf das mathematische Verfahren der „schnellen Fouriertransformation“ (engl. fast fourier transformation, FFT) zurückgegriffen, welche weniger Rechenaufwand benötigt und in den gängigen Softwarelösungen zur Analyse

von Signalen (*MATLAB*® [184], *ORIGIN*® [185], *TeraLyzer* [186]) als standardisierte Funktion hinterlegt ist.

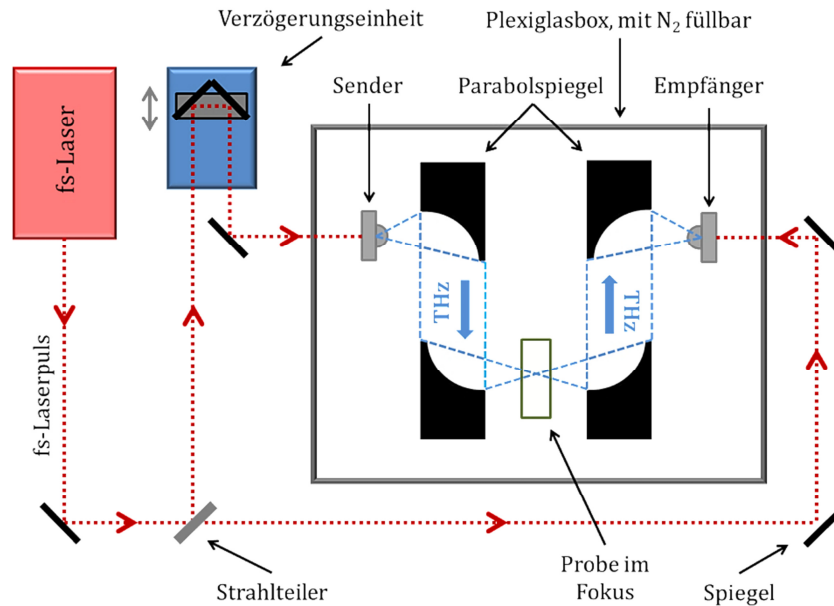


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau eines Freistrah-THz-Spektrometers in Transmissionsgeometrie.

Aus dem Laufzeitunterschied Δt und der extrahierten Phaseninformation $\Delta\Phi$ ist es möglich, den Brechungsindex n der Probe zu bestimmen. Aus der Dämpfung ΔA bzw. dem zugehörigen Amplitudenverhältnis kann der Absorptionskoeffizient α berechnet werden. Aus beiden Parametern ergibt sich die komplexe Permittivität.

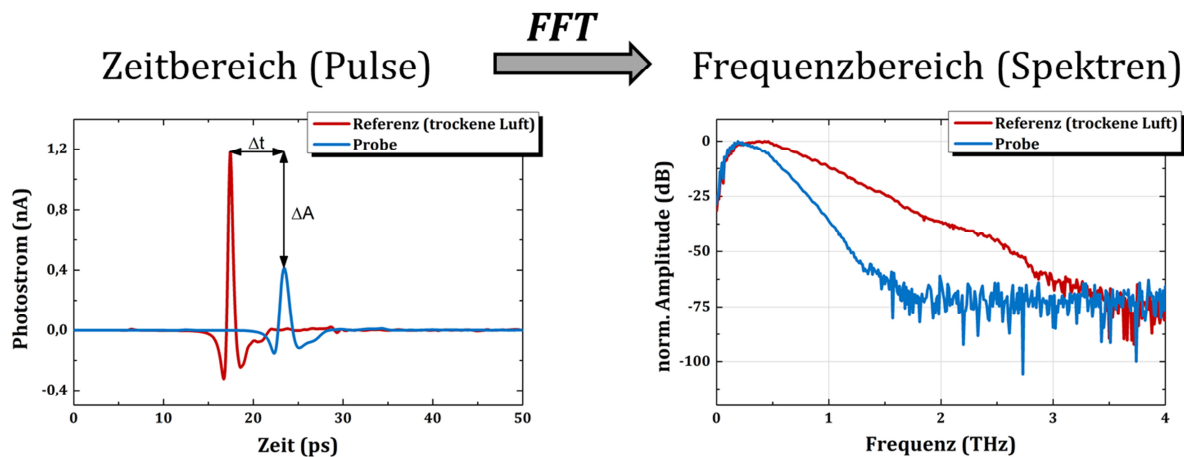


Abbildung 3.5: Messprinzip der THz-Zeitbereichsspektroskopie. Im Zeitbereich liegen die THz-Signale als abgetastete Pulsform vor, wobei der durch die Probe propagierte THz-Puls abgeschwächt und zeitlich verzögert zum Referenzpuls (hier: trockene Luft) detektiert wird. Als Beispiel ist hier eine Polyamid-Probe vermessen worden.

3.2.4 Charakterisierung der verwendeten Spektrometer

Zur Ermittlung der dielektrischen Parameter der in dieser Arbeit untersuchten Polymerproben sind zwei THz-Spektrometer eingesetzt worden. Beide Systeme werden in Transmissionsgeometrie betrieben, wobei die THz-Strahlung stets durch Parabolspiegel geführt und die Strahlung auf die Probe fokussiert wird. Die beiden Systeme unterscheiden sich hinsichtlich der Anregungswellenlänge des verwendeten fs-Lasers und somit der Antennen.

- System A: 1550 nm System. THz-Zeitbereichsspektrometer mit fasergekoppelter Führung des fs-Lasers bei einer zentralen Anregungswellenlänge von 1550 nm.
- System B: 800 nm System. THz-Zeitbereichsspektrometer mit frei geführtem fs-Laser bei einer zentralen Wellenlänge von 800 nm (gepumpter Ti:Sa).

In Tabelle 3.1 sind die Spezifikationen der Systeme vergleichend aufgeführt. Das zugängliche Spektrum im THz-Frequenzbereich zeigt Abbildung 3.6. Diese Spektren sind jeweils unter Stickstoffatmosphäre aufgezeichnet worden.

Wegen der teils starken Absorption der untersuchten Probe eignet sich System A durch sein deutlich höheres Signal-zu-Rauschverhältnis mit 90 dB im Vergleich zu 55 dB (engl. Signal-to-noise-ratio, SNR) besser für spektroskopische Untersuchungen. Die in Kapitel 3.3 beschriebene Extraktion der Materialparameter ist jedoch für beide verwendeten Systeme gleich, so dass im Folgenden der Arbeit keinerlei Unterschiede zwischen Messungen mit System A oder B entstehen.

Tabelle 3.1: Ermittelte Spezifikationen der in dieser Arbeit verwendeten THz-Zeitbereichsspektrometer.

| System | Hersteller THz-System | Verwendeter Laser | λ | Max. Bandbreite | SNR |
|--------|--------------------------|---|-----------|--------------------|-------|
| A | HHI/Toptica | FemtoFERb 1560 Leistung: 120 mW Pulsdauer: 50 fs | 1550 nm | 4,1 THz | 90 dB |
| B | Eigenbau | Ti:Sa Spectra Physics Tsunami Leistung: 700 mW Pulsdauer: 60 fs | 800 nm | 4,6 THz | 55 dB |
| | | Pumplaser Spectra Physics Millenia Leistung: 5 W | 532 nm | | |

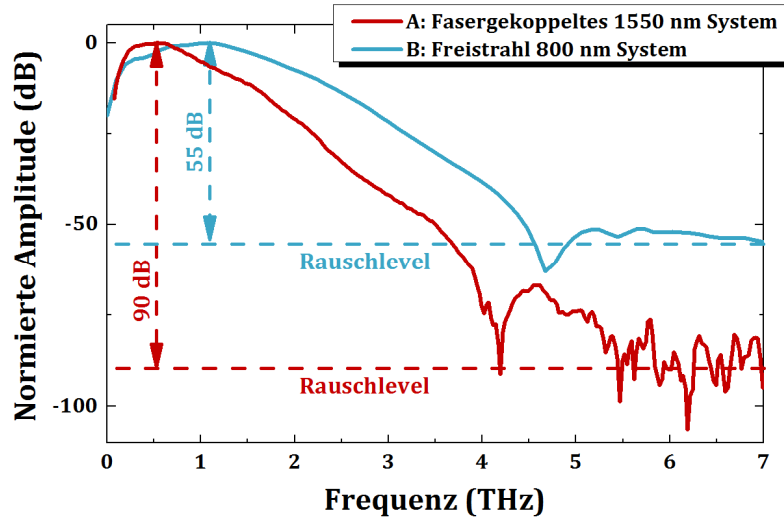


Abbildung 3.6: Vergleich der Spektren der beiden eingesetzten THz-Systeme. Die Spektren sind je unter Stickstoffatmosphäre aufgezeichnet worden.

Viele im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Polymere weisen ein Ordnungsverhalten auf, so dass einige Resonanzen im Absorptionsspektrum gerichtet auftreten, d. h. eine Absorptionsbande erscheint nur, wenn das Dipolmoment des Moleküls/Kristalls parallel dem elektrischen Feld der eingestrahlten THz-Welle orientiert ist. Sowohl die Absorption als auch der Brechungsindex sind daher abhängig von der Orientierung der elektrischen Feldkomponenten der THz-Strahlung. Deswegen ist linear polarisierte THz-Strahlung zur Untersuchung von orientierten Molekülen zu bevorzugen.

Die von den verwendeten Antennen emittierte THz-Strahlung kann aufgrund der Antennencharakteristik (Stripline-Antenne mit gerichtetem Stromfluss) bereits als nahezu linear polarisiert angesehen werden. Zusätzlich werden jedoch Polarisatoren im Bereich der kollimierten THz-Strahlung (vgl. Abbildung 3.4) eingebracht. Üblicherweise werden hierzu Gitterpolarisatoren verwendet, die aus dünnen Metalldrähten bestehen [187]. Der Anteil des elektrischen Felds der THz-Strahlung, welcher parallel zu diesen Drähten schwingt, erzeugt ein Gegenfeld im Metall, so dass im Idealfall der parallel schwingende Anteil nicht transmittiert wird. Der senkrechte Anteil kann jedoch nahezu ungehindert transmittieren. Der Abstand der Drähte im Gitter und der Drahtdurchmesser bestimmen die Wellenlängen, für welche der Polarisator optimal geeignet ist. Die verwendeten Gitterpolarisatoren, deren grundlegende Herstellung und Erscheinungsbild Gitterpolarisatoren im Ferninfraroten ähneln (siehe [188]), sind bereits von N. Vieweg umfassend charakterisiert worden [189].

3.3 Parameterextraktion aus THz-Signalen

Um aus den aufgezeichneten Spektren im THz-Frequenzbereich optische Parameter, wie die komplexe Permittivität ϵ_r und die daraus resultierenden Größen des Brechungsindex n und des Absorptionskoeffizienten α gewinnen zu können, bedarf es einer umfangreichen Bearbeitung der Rohdaten und eines ausgefeilten Algorithmus zur

Datenextraktion. Im Folgenden sollen die Grundzüge der Extraktion der optischen Parameter aus den aufgezeichneten THz-Zeitbereichsdaten erläutert werden. Wie bereits zuvor in Kapitel 3.1 dargelegt, erlaubt die Clausius-Mosotti- bzw. die verwandte Lorentz-Lorenz-Gleichung in Verbindung mit der Kramers-Kronig-Relation die Umrechnung des Imaginär- und Realteils der komplexen Permittivität ineinander.

Die THz-Spektroskopie ermöglicht jedoch aufgrund des kohärenten Messverfahrens einen weiteren direkten Zugang zu den Materialparametern. Aus der Phasendifferenz $\Delta\Phi$ und des Verhältnisses der komplexen elektrischen Feldstärken einer Proben- ($\underline{E}_{Probe}(f)$) und Referenzmessung ($\underline{E}_{Ref}(f)$) kann sowohl der Brechungsindex n (verknüpft mit dem Realteil der Permittivität, ϵ_r') als auch der Absorptionskoeffizient α (verknüpft mit dem Imaginärteil der Permittivität, ϵ_r'') berechnet werden.

$$n = 1 + \frac{c_0}{\omega d} \cdot \Delta\Phi \quad (3.28)$$

$$\alpha = \frac{\omega}{c_0} \kappa = -\frac{2}{d} \cdot \ln \left(\frac{(n+1)^2 |\underline{E}_{Probe}(f)|}{4n |\underline{E}_{Ref}(f)|} \right) \quad (3.29)$$

Obige Gleichungen, die aus den Anfängen der Parameterextraktion aus THz-Zeitbereichsdaten stammen [190], lassen sich jedoch nur anwenden, wenn die Probendicke d bekannt ist. Hierbei gilt: Je exakter die Probendicke bekannt ist, desto genauer können die optischen Parameter bestimmt werden. Einen verbesserten Ansatz zur Ermittlung der dielektrischen Parameter einer Probe im Zeitbereich lieferten Pupeza, Wilk und Koch in 2007 [191]. Schellers inzwischen etablierter Ansatz erlaubt es, durch numerische Variation der Transferfunktion die Materialparameter frequenz aufgelöst exakt zu bestimmen (vgl. [192], [193], [194]). Diese verbesserten Algorithmen stellen die Grundlage der kommerziell vertriebenen Software *TeraLyzer* der Firma *Lytera* (www.lytera.com) und dessen Vertriebspartner *Menlo Systems GmbH* dar, die in dieser Arbeit zur Auswertung der THz-Spektren eingesetzt wurde. Diese zugrundeliegenden Algorithmen sind speziell für Transmissionsmessungen konzipiert und erlauben durch Einführung einer zusätzlichen Iteration der Parameter im sogenannten Quasi-Raum die exakte Bestimmung des Brechungsindex, des Absorptionskoeffizienten und der Probendicke. Für die folgende Darstellung des Prinzips der Parameterextraktion dient die Veröffentlichung [193] als Grundlage.

Die komplexwertige Transferfunktion der experimentell gewonnenen Daten beschreibt das Ausbreitungsverhalten der THz-Welle im Medium:

$$\underline{H}_{exp}(\omega) = \frac{\underline{E}_{Probe}(\omega)}{\underline{E}_{Ref}(\omega)} \quad (3.30)$$

Der auf Messdaten beruhenden Transferfunktion wird eine theoretisch modellierte Funktion gegenübergestellt, welche die unbekannten Materialparameter \underline{n} und d sowie

die Anzahl m der Mehrfachreflexionen (Fabry-Pérot-Pulse, siehe auch Abbildung 3.7) beinhaltet:

$$\underline{H}_{theo}(\omega) = (1 - r_{2,1}^2) \cdot \exp\left[-i(\underline{n} - 1) \frac{d \omega}{c_0}\right] \cdot \sum_{j=0}^m \left(r_{2,1}^2 \exp\left[-2id\underline{n} \frac{\pi}{c_0}\right]\right)^j \quad (3.31)$$

In Gleichung (3.31) stellt $r_{2,1}$ den Fresnel'schen Reflektionskoeffizient zwischen dem Medium 1 (Luft) und Medium 2 (Probe) dar.

$$r_{21} = \frac{\underline{n}_1 - \underline{n}_2}{\underline{n}_1 + \underline{n}_2} \quad (3.32)$$

Im einfachsten Fall vereinfacht sich \underline{n}_1 in Gleichung (3.32) zu 1, falls das Referenzmedium Luft ist.

Bei Vorgabe eines Startwertes für die Dicke d schätzt die Software die Lage der Echopulse ab, so dass nun die Parameter n und α als Funktion der Dicke und der Frequenz durch iteratives Anpassen der theoretischen Transferfunktion an die experimentell gemessene Transferfunktion bestimmt werden.

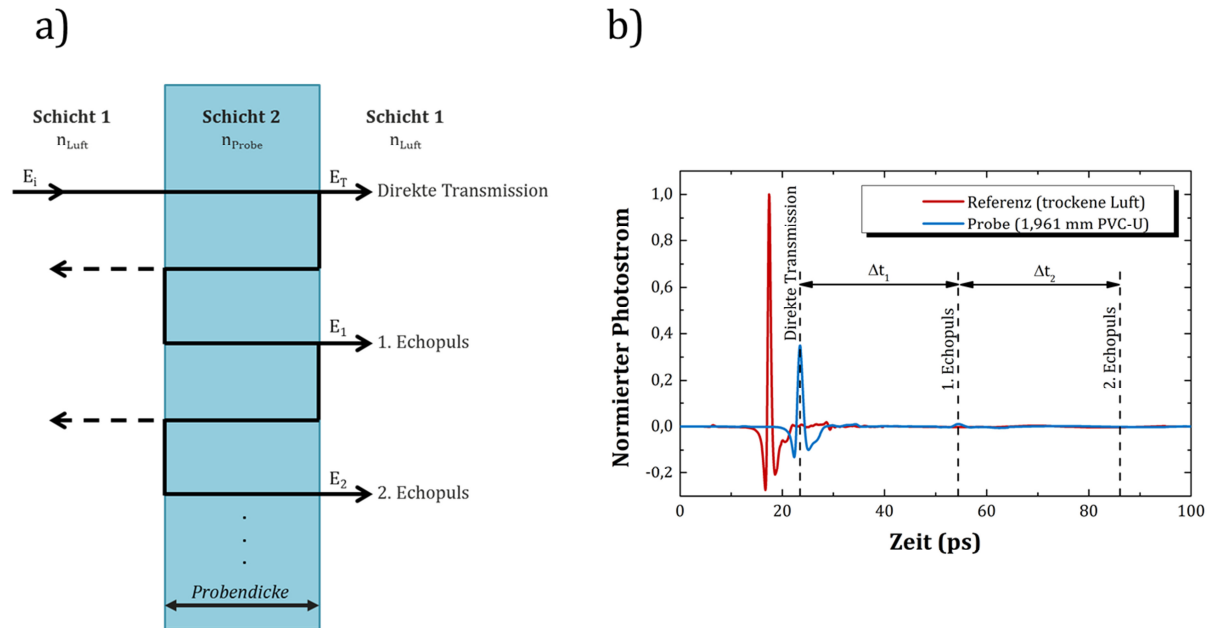


Abbildung 3.7: Darstellung der zweifachen Reflexion eines THz-Pulses innerhalb einer Probe, sogenannte Fabry-Pérot-Pulse (a) sowie das Erscheinen dieser Echopulse im Zeitbereichsignal im Vergleich zu einer Referenz (b). In Anlehnung an [193]. Hier: Messdaten einer PVC-U-Probe.

Die noch bestehende Abhängigkeit der optischen Parameter von der Dicke erlaubt es, die Probendicke anhand des Frequenzverlaufs der dielektrischen Parameter zu verifizieren. Die auftretenden Echopulse im Zeitbereich führen bei Annahme einer falschen Dicke zu Oszillationen auf den Spektren von $n(f)$ und $\alpha(f)$. Eine erneute Fouriertransformation der Spektren lässt diese Oszillationen als diskrete Peaks im dann sogenannten „Quasi-Raum“ sichtbar werden. Durch iterative Variation der Probendicke

können nun diese Peakamplituden minimiert werden, was zu einer Verringerung der Oszillationen auf den Spektren von $n(f)$ und $\alpha(f)$ führt. Das Minimum der normierten Peakamplitude der Oszillationen im Quasi-Raum liefert nun die exakte Dicke der Probe (siehe Abbildung 3.8) und somit die exakten Frequenzverläufe der dielektrischen Größen.

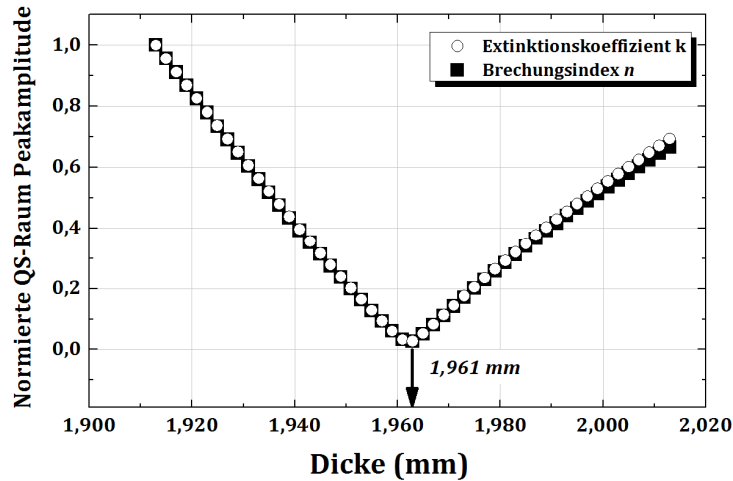


Abbildung 3.8: Funktion der normierten Peakamplituden der Oszillationen im Quasi-Raum gegenüber der variierten Probendicke für die in Abbildung 3.7 gezeigten Messdaten der PVC-U-Probe. Das Minium lässt auf eine Dicke von 1,961 mm schließen, was in guter Übereinstimmung mit der mittels Mikrometerschraube bestimmten Dicke steht.

3.3.1 Limitierungen der Datenextraktion

Insbesondere zu hohen Frequenzen hin wird die Bestimmung der frequenzabhängigen dielektrischen Parameter durch das systemcharakteristische Signal-zu-Rausch-Verhältnis begrenzt. Oberhalb einer gewissen Grenzfrequenz f_{max} kann den ermittelten Parametern nicht mehr vertraut werden, da das aufgezeichnete THz-Signal durch z. B. elektronisches Rauschen überlagert wird. Eine Abschätzung dieser maximalen auswertbaren Frequenzgrenze liefern P. U. Jepsen und B. M. Fischer [190] durch die Betrachtung des frequenzabhängigen Dynamikbereichs $D(f)$, welcher das Verhältnis zwischen Referenzsignal zu Rauschlevel ausdrückt. Letzteres nimmt dabei zu höheren Frequenzen stetig ab. Der Dynamikbereich wird gängigerweise in der Einheit Dezibel (dB) angegeben und ist für die verwendeten Spektrometer in Tabelle 3.1 aufgeführt. Der höchste noch vertrauenswürdige Wert des Absorptionskoeffizienten lässt sich so nach [190] abschätzen zu:

$$\alpha_{max}(f) = \frac{2}{d} \cdot \ln \left[\frac{4 n(f)}{(n(f) + 1)^2} \cdot D(f) \right] \quad (3.33)$$

Dieses Kriterium ist in der *TeraLyzer*-Software standardmäßig implementiert und die Grenzfrequenz wird automatisiert ermittelt. Alle in dieser Arbeit verwendeten Vertrauensbereiche hinsichtlich der frequenz aufgelösten Parameterextraktion basieren auf diesem Kriterium.

Eine weitere Limitierung der Auswertbarkeit von THz-Signalen stellt neben dem systemspezifischen Dynamikbereich insbesondere die Probendicke dar. Eine Abschätzung der optimalen Probendicke für die entsprechende Frequenz lieferte W. Withayachumnankul [195]:

$$d_{opt}(f) \approx \frac{2}{\alpha(f)} \quad (3.34)$$

Den Einfluss unterschiedlicher Dicken, insbesondere von Polymerproben (gefüllte PE-Pellets) auf die Absorption und die resultierten Fehlerbalken, wurde von H. Namkung studiert [196]. Trotz korrekter Dickenbestimmung mit dem obigen Algorithmus sind oftmals Oszillationen auf den ermittelten optischen Parametern bzw. dem Spektrum der Probe zu detektieren. Diese stammen von Fabry-Pérot-Pulsen, resultierend von Systemkomponenten (z.B. Strahlteilern) und nicht von der Probe selbst.

Oftmals können diese trotz Referenzmessungen und Charakterisierungen des Systems nicht vermieden werden. Um dennoch die optischen Parameter von diesen Einflussfaktoren zu bereinigen, kann das aufgezeichnete THz-Signal im Zeitbereich mit einer Fensterfunktion geschnitten werden, so dass unerwünschte Echopulse nicht mehr im Signal auftreten. Zum Schneiden des THz-Signals haben sich verschiedene Fensterfunktionen etabliert. Die einfachste Funktion stellt ein scharfes Rechteck dar. In der Praxis werden jedoch Funktionen mit abklingenden Rändern verwendet. Einen Überblick über die Anwendung verschiedener Fensterfunktionen und deren Auswirkung auf THz-Signale liefert Vazqu  s-Cabo [197]. In dieser Arbeit wurde stets auf eine Blackman-Funktion zurückgegriffen [183], um das aufgezeichnete THz-Signal von unerwünschten Echopulsen zu bereinigen. Der finale Schritt zur Unterdrückung von Rauschen auf den ermittelten Materialparameter stellt die Anwendung eines Rauschfilters dar. Der *Spatially Variant Moving Average* Filter, kurz SVMA-Filter, ermöglicht eine Glättung der Daten auf Basis der Ermittlung eines Mittelwerts für die tatsächlich ermittelten Datenpunkte. Hierbei wird ein Datenpunkt durch einen Mittelwert, basierend aus dem Wert selbst und den in einem Intervall benachbarten Punkten, gebildet. Dieser letzte Feinschliff der Materialparameter führt dazu, dass die extrahierten Materialparameter immer näher an die tatsächlichen Materialparameter herangeführt werden können und das Rauschen minimiert werden kann. Dieser SVMA-Filter ist in der verwendeten *TeraLyzer*-Software integriert, wurde jedoch für die Auswertungen der Daten in dieser Arbeit nicht angewandt.

Die Bestimmung der optischen Parameter auf Basis des vorgestellten Quasi-Raum Algorithmus kombiniert mit einer Datenverarbeitung der Spektren ermöglicht eine optimale Extraktion der dielektrischen Größen $n(f)$, $\alpha(f)$, bzw. der komplexen Permittivität ϵ_r .

3.3.2 Berechnung von Fehlerintervallen

Jede Messung und die daraus abgeleiteten physikalischen Größen sind fehlerbehaftet. Zur Angabe einer Größe X gehört daher stets die Angabe eines Fehlerintervalls, das die Genauigkeit der Messung widerspiegelt. Die einfachste Methode, eine Größe zuverlässig zu bestimmen, ist die wiederholte Durchführung der Messung und das unabhängige Auswerten der Daten. Mittels einfacher deskriptiver statistischer Methoden kann dann ein Mittelwert \bar{X} aus dem Stichprobenumfang gebildet und der zugehörige Streubereich, in welchem ein definierter Prozentsatz der Werte der Grundgesamtheit der Messgröße liegen, angegeben werden [198]. Der Fehler $\pm\Delta X$ ergibt sich aus der Standardabweichung σ multipliziert mit einem Erweiterungsfaktor t_{St} [198], [199].

$$X = \bar{X} \pm t_{St} \cdot \sigma \mid P = 95 \% \quad (3.35)$$

Der Erweiterungsfaktor ist abhängig vom statistischen Freiheitsgrad (Anzahl der Messungen minus eins) und der gewünschten Überdeckungsgradwahrscheinlichkeit P und kann aus Tabellenwerken abgelesen werden (p-Quantil der t-Verteilung).

In der vorliegenden Arbeit wurde jede Probe mindestens fünfmalig pro Punkt vermessen und aus jeder Messung unabhängig die frequenzabhängigen dielektrischen Parameter bestimmt, welche anschließend gemittelt wurden, um ein gemittelttes Spektrum zu erhalten. Die Fehler der Probenmessungen in dieser Arbeit basieren auf der Statistik mit einer Überdeckungswahrscheinlichkeit von 95 %.

Die p-Quantile werden dem Anhang von [199] entnommen. Bei der Angabe von frequenzunabhängigen Werten sind entweder Werte bei definierten Frequenzen mit ihrem zugehörigen Fehler, basierend auf dem Mittelwertspektrum, oder erneute Mittelwerte über ein kurzes Frequenzintervall des Mittelwertspektrums verwendet worden. Details sind jedem Ergebniskapitel zu entnehmen.

4. Charakterisierung von technischen Thermoplasten

Im Vergleich zu heute etablierten Spektroskopieverfahren zur Polymeranalytik im (Fern-)Infrarot-Bereich unterscheidet sich die THz-Spektroskopie aufgrund ihres Messprinzips und bietet die Möglichkeit, im niederfrequenten IR-Bereich, dem sogenannten Fingerprint-Bereich, Polymere zu analysieren und Rückschlüsse über die Struktur und Morphologie zu ziehen. In Kapitel 4.1 sollen zunächst die Besonderheiten der THz-Spektroskopie und die dielektrischen Materialparameter verschiedener Thermoplaste dargestellt werden bevor in den weiteren Kapiteln auf morphologische Eigenschaften einzelner ausgewählter Kunststoffe eingegangen wird. Hierzu zählen die Spektren der artverwandten Polyester: Polyethylen- (PET) und Polybutylenterephthalat (PBT), welche charakteristische Merkmale in ihren Spektren aufzeigen (Kapitel 4.2). Ausgehend von diesen Materialien wird in Kapitel 4.3 kurz auf die Möglichkeit der Detektion orientierter Molekülketten in amorphen und teilkristallinen Kunststoffbauteilen, wie extrudierter und axialverstreckter Folien, Platten und spritzgegossener Proben, mit der THz-Spektroskopie eingegangen.

Ein wichtiges Phänomen, welches nachhaltig die physikalischen Eigenschaften von Thermoplasten beeinflusst und deren Einsatztemperaturbereich begrenzt, ist der Vorgang der isothermen Kristallisation (auch als Kaltkristallisation bekannt), da dieser Vorgang bei einigen Materialien bereits bei Temperaturen unter 100 °C ablaufen kann [82]. Die Beobachtung und Beschreibung der Kristallisationskinetik, die vorwiegend mithilfe von zerstörender, thermischer Analysen getätigt wird [115], [142], kann, wie in Kapitel 4.4 gezeigt wird, ebenfalls mit der THz-Spektroskopie untersucht werden. Ein weiterer Vergleich zu thermischen Analysen zeigt Kapitel 4.5 auf, in welchem der industriell wichtige Parameter des Kristallisationsgrads aus THz-Daten am Beispiel von Polyethylen mit hoher Dichte (PE-HD) berechnet und thermischen Messungen gegenüber gestellt wird. Das Thema der Kristallisation von Thermoplasten wird in Kapitel 4.6 durch polarisationsabhängige, winkelaufgelöste Messungen zur Kristallographie von PBT im Vergleich zur Röntgenstrukturanalyse abgeschlossen.

4.1 Dielektrische Materialparameter verschiedener Thermoplaste

Im Gegensatz zur weit verbreiteten Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR-Spektrometrie) besitzt die THz-Zeitbereichsspektroskopie aufgrund ihres kohärenten und insbesondere gepulsten Messverfahrens entscheidende Vorteile bei der Bestimmung der dielektrischen Materialparameter im THz-Frequenzbereich. Die heutigen FTIR-Spektrometer können bei Betrieb mit unterschiedlichen Strahlungsquellen und Detektoren Frequenzbereiche vom Fern- über das Mittel- bis hin zum Nahinfraroten abdecken und werden häufig zur Analytik organischer Verbindungen eingesetzt [2]. Jedoch erlaubt es die FTIR-Spektroskopie nicht, die komplexwertige Permittivität eines Materials vollständig, im Sinne einer unabhängigen Messung des Real- und Imaginärteils, zu bestimmen [200]. Darüber hinaus bietet die gepulste THz-

Spektrometrie den Vorteil, die Probendicke neben den optischen Materialparametern zu bestimmen, ohne dass ein anderes Messverfahren hierzu von Nöten ist. Dies ist besonders bei temperaturabhängigen Langzeitmessungen entscheidend, bei welchen die Probendicke sich verändert (z.B. Beobachtung der Kristallisationskinetik in Kapitel 4.4). Auch bietet die THz-Zeitbereichsspektroskopie im niederfrequenten ferninfraroten Frequenzbereich, also unterhalb von 3 THz, ein besseres Signal-zu-Rauschverhältnis als kommerzielle FTIR-Geräte, die aufgrund ihrer Detektionsmethodik auf Basis thermischer Detektoren sehr sensibel gegenüber thermischer Hintergrundstrahlung sind [2], [200].

Ein weiterer struktureller Unterschied zwischen der klassischen IR-Spektroskopie und der THz-Zeitbereichsspektroskopie sind die unterschiedlichen Anregungs- und Kopplungsmechanismen der THz-Welle mit dem Polymer. Der FIR-Bereich mit Wellenlängen von 25 μm bis 1.000 μm stellt für Molekülverbindungen den Fingerprintbereich dar, in dem es möglich ist, Schwingungen funktioneller Gruppen und kollektive Schwingungen größerer Kettensegmente anzuregen [3], [201]. Im IR-Bereich werden hingegen räumlich stark begrenzte Schwingungen kovalenter Bindungen (meist C-H [202]) angeregt. Strahlung im NIR- und MIR-Bereich erlaubt es, fast nur intermolekulare Schwingungen anzuregen [3], [201], während die THz-Strahlung eher intramolekulare Schwingungen oder intermolekulare Rotations- oder Pendelschwingungen anregt [54]. Bei Polymeren können so Vibrationen des Kettenrückrats, Pendel- oder Rotationsschwingungen funktioneller Gruppen oder gekoppelte Schwingungen, welche sich phononenartig in den kristallinen Bereichen ausbreiten, angeregt werden [54]. Insbesondere ist es so mit der THz-Zeitbereichsspektroskopie möglich, Biomoleküle anhand ihres Fingerabdrucks in diesem Bereich zu identifizieren (siehe u. a. Dissertation Fischer [203]), wie an den DNS-Basenpaaren [204], Sprengstoffen [205] und Pharmazeutika [37] bereits ausgiebig gezeigt wurde.

Eine Gruppierung der in dieser Arbeit untersuchten Thermoplaste kann prinzipiell nach mehreren Kriterien erfolgen:

- Polarität der Polymere, somit Gruppierung nach den dielektrischen Kennzahlen
- Industrielle Anwendung (Rohstoffpreis und Produktionsvolumen)
- Einsatztemperaturbereich
- Morphologie (amorph oder teilkristallin)

Um bei der Einteilung der Polymere mehreren Kriterien zu genügen, wurde die Einteilung in Hochleistungs-, Konstruktions- und Standard-Kunststoffe gewählt. Darüber hinaus erfolgt eine feinere Unterteilung unter Berücksichtigung der Kristallinität. Es ergibt sich somit eine Gruppierung in Form einer Pyramide, wie in Abbildung 4.1 dargestellt. Die ausführlichen Polymerenamen werden in Anhang A aufgelistet.

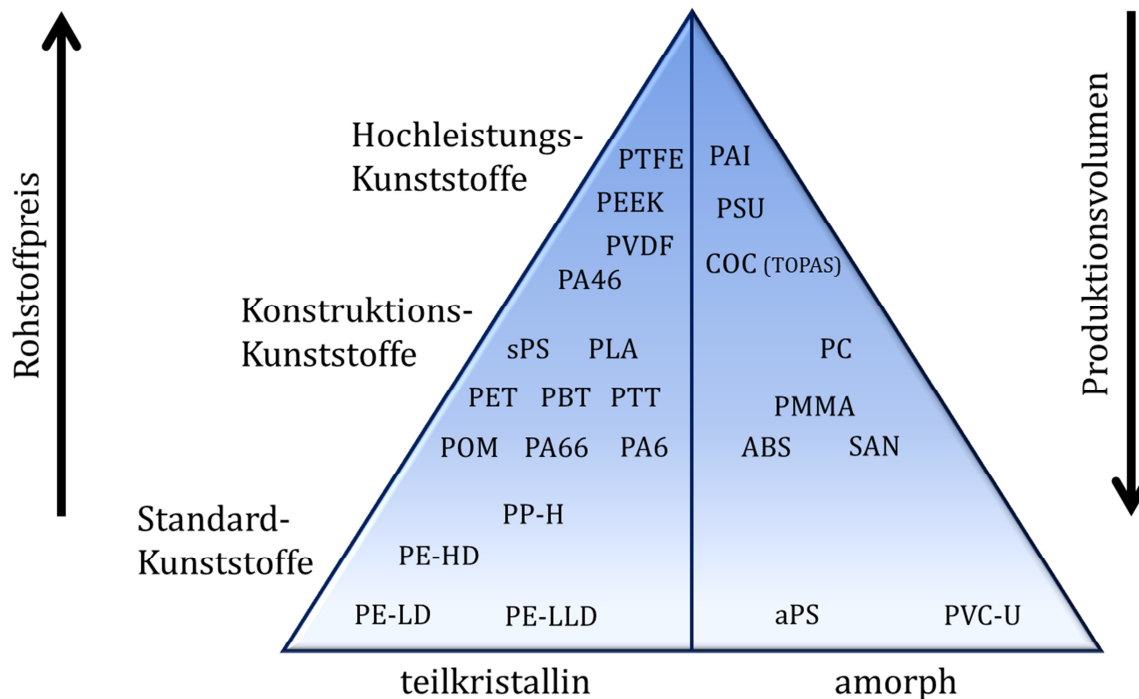


Abbildung 4.1: Gruppierung der untersuchten Kunststoffe in Form einer „Kunststoffpyramide“. Die Erweichungstemperaturen, welche das Ende des Einsatzbereichs definieren, steigen von Standard- zu Hochleistungs-Kunststoffen an. Zur Einteilung wurden die Werke von Dominghaus [94], Elias [83], [84], Ticken [75], Lechner [80] und Strobel [86] berücksichtigt. Für die Produktionsvolumen und Rohstoffpreise darüber hinaus eine veröffentlichte Studie von PlasticEurope [79] herangezogen.

Die eingeteilten Polymere sind je in der lieferbaren „Naturform“, d. h. ohne Farbzusätze verwendet worden. Durch Additive können die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Thermoplasten nahezu beliebig an die Anwendung angepasst werden [83], [84]. Die Erweichungstemperatur der untersuchten Polymere steigt von Standard- bis zu Hochleistungs-Kunststoffen an. Standard-Kunststoffe besitzen in der Regel einen Einsatztemperaturbereich unterhalb von 90 °C, Konstruktions-Kunststoffe von 90-140 °C, während Hochleistungs-Kunststoffe bis 300 °C eingesetzt werden können [84]. Die Übergänge zwischen den einzelnen Bereichen sind hierbei fließend.

Einige der in Abbildung 4.1 eingeordneten Polymere weisen Besonderheiten bezüglich ihres molekularen Aufbaus auf. Trotz gleicher Wiederholungseinheit des Polymers ergeben sich unterschiedliche Strukturen. PET kann durch schnelles Abkühlen aus der Schmelze in einen amorphen Zustand überführt werden, dessen Kristallisationsgrad kleiner 10 % ist und anhand thermischer Analysen nur schwer bis gar nicht bestimmbar ist [94]. Diese Form des PET, als PET-A oder APET bezeichnet, neigt zur Kristallisation ab Temperaturen über der Glasübergangstemperatur, i.d.R. um 90 °C [206]. In Kapitel 4.2 und 4.4 wird diese nahezu amorphe Form des PET verwendet, während in Abbildung 4.2 das Spektrum der kristallinen Form von PET (auch als PET-C oder CPET bezeichnet) gezeigt wird.

Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die Taktizität von Polymeren. Wie in Kapitel 2 beschrieben, können Polymere aufgrund der Anordnung ihrer Seitengruppen und

Substituenten eine unterschiedliche räumliche Struktur ausbilden, die wiederum zu einem unterschiedlichen Kristallisationsverhalten führt. Wichtige Vertreter sind die untersuchten Polystyrole, die in ihrer ataktischen (aPS, amorph) und syndiotaktischen (sPS, teilkristallin) Form per THz-Spektroskopie untersucht worden sind. Weiterer Vertreter ist das PMMA, welches handelsüblich jedoch nur in seiner ataktischen, somit amorphen Form hergestellt und verwendet wird, daher wird gängiger Weise stets von PMMA anstelle von aPMMA gesprochen [94]. Auch PP besitzt aufgrund seiner CH₃-Gruppe eine Taktizität. In der Praxis ist es großtechnisch aufwändig die isotaktische von der ataktischen Form zu trennen bzw. getrennt zu synthetisieren, daher wird vermehrt auf das günstige Homopolymer PP-H zurückgegriffen, welches sowohl einen iPP als auch aPP Anteil besitzt [83], [94].

Die Polyethylene, allesamt teilkristalline Polymere, werden anhand ihrer molekularen Dichte in linear low density (LLD), low density (LD) und high density (HD) eingeteilt.

Eine weitere Besonderheit besitzt das PVC-U, hierbei handelt es sich um „unplasticized“, also weichmacherfreies PVC und nicht um das in Kapitel 5.3 untersuchte weichmacherhaltige PVC.

Die dielektrischen Eigenschaften dieser Polymere sind in den nachfolgenden Abbildungen frequenz aufgelöst dargestellt. Im Gegensatz zur FTIR-Spektroskopie, welche den Absorptionskoeffizienten α bzw. die Transmission als eher phänomenologische Größe darstellt, bildet κ den Imaginärteil des komplexen Brechungsindex (siehe Kapitel 3.1) und ist darüber hinaus direkt mit dem Absorptionskoeffizienten verknüpft (Gleichung (3.11) und (3.12), Seite 32). Empirische Beobachtungen zeigen einen zum Frequenzquadrat f^2 proportionalen Anstieg des Absorptionskoeffizienten ($\alpha \propto f^2$) für amorphe Polymere, wie die Arbeiten Chantry [55] und Naftaly [207], [208] bestätigen. Für die Betrachtung des Extinktionskoeffizienten κ reduziert sich nach Gleichung (3.11) diese zu einer linearen Proportionalität: $\kappa \propto \alpha/f$. Bei der Untersuchung von teilkristallinen Polymeren ist daher die Darstellung der Spektren über den Extinktionskoeffizient geeigneter, da das Absorptionsspektrum eine Überlagerung der Absorption aus amorpher und kristalliner Phase widerspiegelt [209]. Spektrale Charakteristika können daher in κ -Verläufen besser von der Hintergrundabsorption der amorphen Phase unterschieden werden.

Leider ist jedoch κ in der Literatur nicht einheitlich definiert. Oftmals wird zwischen dem Extinktionskoeffizienten κ und dem Absorptionsindex k gewechselt, daher bietet sich zur Darstellung der Absorption im THz-Frequenzbereich der mit κ verknüpfte Imaginärteil der komplexen Permittivität ϵ_r'' an (siehe Gleichung (3.14), Seite 32). Abhängig vom jeweiligen Schwerpunkt der Betrachtung wird in den nachfolgenden Kapiteln entweder der Absorptionskoeffizient α oder der Imaginärteil der Permittivität ϵ_r'' frequenzabhängig gezeigt. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass beim Übergang der Darstellung von α zu ϵ_r'' die Zentralfrequenz eines Absorptionspeaks eine spektrale Verschiebung hin zu geringeren Frequenzen erfährt, wie anhand von Gleichung (3.14)

auf Seite 32 ersichtlich wird. Als Skalierungsfaktor fungiert hierbei die Frequenz und der Brechungsindex: $n(f)/f$. Dies veranschaulicht Wietzke in [68].

Um eine Analogie zu bekannten Werten aus dem optischen Frequenzbereich zu schaffen, bietet sich die Betrachtung des frequenzabhängigen Verlaufs des Brechungsindex $n(f)$, als Realteil des komplexen Brechungsindex $\underline{n}(f)$, an, da dieser über die Clausius-Mossotti-Gleichung (Gleichung (3.16), S. 35) bzw. die Lorentz-Lorenz-Gleichung (Gleichung (3.17), S. 35) mit der Massendichte in Beziehung gesetzt werden kann.

In Abbildung 4.2 sind die frequenzabhängigen, dielektrischen Eigenschaften $n(f)$ sowie $\alpha(f)$ für die in dieser Arbeit untersuchten Polymere dargestellt. Tabelle 4.1 ergänzt die Spektren mit materialspezifischen Informationen über die Herstellung und die Rohmaterialien. In den Absorptionsspektren ist zu erkennen, dass teilkristalline Kunststoffe teils diskrete Absorptionsbanden (z.B. PE-HD, PTT oder PVDF) zeigen. Diese besitzen verschiedene Ursprünge, wie molekulare Schwingungs- oder Vibrationsmoden. In der Praxis werden meist der Absorptionskoeffizient (in cm^{-1}) und der Brechungsindex als eine Zahl und nicht als frequenzabhängige Größen benötigt. Daher listet Tabelle 4.1 ebenfalls die exakten Werte dieser Parameter je für eine Frequenz von 1 THz auf. Diese Frequenz ist bewusst gewählt, da sie unterhalb etwaiger spektraler Charakteristika (Peaks), aber deutlich oberhalb der hochfrequenten Mikrowellenstrahlung liegt. Für den Mikrowellenbereich existieren umfassende Veröffentlichungen, wie dem Übersichtsartikel von Bur entnommen werden kann [210]. Die Fehlergrenzen liegen bei allen angegebenen Werten des Brechungsindex bei rund $\pm 0,001$. Der Absorptionskoeffizient besitzt einen absoluten Fehler von je $\pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$.

Die Absorptionsspektren verdeutlichen, dass insbesondere teilkristalline Polymere diskrete Absorptionsbanden zeigen. Die Wellenlänge der THz-Strahlung vermag es Gitterschwingungen in den teilkristallinen Bereichen der Polymere anzuregen, während in amorphen Polymeren sehr breitbandige Absorptionsbanden zu erkennen sind. Diese sind meist auf eine Orientierungspolarisation einzelner Molekülsegmente (Seitengruppen) zurückzuführen und führen zu Torsions- oder Kippschwingungen. Eine ausführliche Interpretation und Einordnung der spektralen Charakteristika für PE ([54], [211]–[213]), PP [54], PVDF [214]–[217], PTFE [218]–[220], PMMA [54], [221], [222], PC [54], [221], [223], PA 6 [224], [225], POM [21], [54] und PS [54], [221], [222] kann der jeweiligen Literatur entnommen werden. Da für die weiteren Kapitel lediglich die Spektren von PET/PBT sowie PVC von Interesse sind, werden diese in den nachfolgenden Kapiteln explizit thematisiert.

Tabelle 4.1: Die in dieser Arbeit untersuchten Polymere wurden von unterschiedlichen Herstellern bezogen. Teils waren die Materialdaten des Granulats bekannt. Falls nicht, wird die Bezugsquelle des fertigen Kunststoffbauteils angegeben. *Bei PA 4.6 ist das verwendete Granulat leider nicht weiter bekannt, außer, dass es aus der Stanyl-Serie von DSM stammt. **In Kapitel 4.5 wird nachgewiesen, dass n stark vom Kristallisationsgrad abhängig ist.

| Polymer | Granulat oder Hersteller | Verarbeitung zur Probe (Platte) | $n @ 1 \text{ THz}$ | $\alpha @ 1 \text{ THz}$ in cm^{-1} |
|------------------------|--|------------------------------------|---------------------|---|
| ABS | TechnoPlast GmbH | Extrusion | 1,574 | 13,4 |
| aPS | TU Dortmund | Aufgeschmolzen und Platte gegossen | 1,594 | 1,9 |
| sPS | Xarec 90ZC, Idemitsu Chemicals Europe PL | Spritzguss | 1,588 | 1,1 |
| COC (TOPAS) | 6013S, TOPAS Advanced Polymers | Extrusion | 1,533 | 0,5 |
| PA 4.6* | Stanlyl, DSM* | Spritzguss | 1,940 | 27,8 |
| PA 6 | Ultramid B3S, BASF | Spritzguss | 1,744 | 22,9 |
| PA 6.6 | Zytel 101L, DuPont | Spritzguss | 1,740 | 20,6 |
| PAI | Torlon ® 4203, Solvey | Extrusion | 1,862 | 21,7 |
| PBT | Crastin S600F10 NC010, DuPont | Extrusion | 1,707 | 12,6 |
| PC | Makrolon DP1-1265, Covestro | Spritzguss | 1,656 | 9,5 |
| PEEK | Victrex ® PEEK, Victrex plc | Extrusion | 1,772 | 5,5 |
| PE-HD (PE-300)** | TechnoPlast GmbH | Extrusion | 1,538 | 0,2 |
| PE-LD | Lupolen 1810H, Lyondell Basell | Spritzguss | 1,516 | 0,3 |
| PE-LLD | Lupolen 3621 M RM, Lyondell Basell | Spritzguss | 1,517 | 0,3 |
| PET (stark kristallin) | TechnoPlast GmbH | Extrusion | 1,713 | 18,6 |
| PI | Vespel ® SP-1, Polytron GmbH | Extrusion | 1,804 | 10,7 |
| PLA | BIOPLAST 900, Biotec GmbH & Co KG | Extrusion | 1,651 | 32,4 |
| PMMA (Plexiglas) | Polycasa-XT, Polycasa | Extrusion | 1,610 | 13,8 |
| POM | TechnoPlast GmbH | Extrusion | 1,674 | 8,7 |
| PP-H | PP 505-P, Sabic | Spritzguss | 1,510 | 0,8 |
| PSU | PSU1000, Polytron GmbH | Extrusion | 1,692 | 14,6 |
| PTFE (Teflon) | Smidt & Bartl GmbH | Extrusion | 1,443 | 0,4 |
| PTT | Sorona 3301 NC010, DuPont | Extrusion | 1,711 | 15,6 |
| PVC-U | PVC-CAW, SIMONA | Extrusion | 1,653 | 19,6 |
| PVDF | Kynar Flex 2850-07, ARKEMA GmbH | Spritzguss | 1,596 | 24,8 |

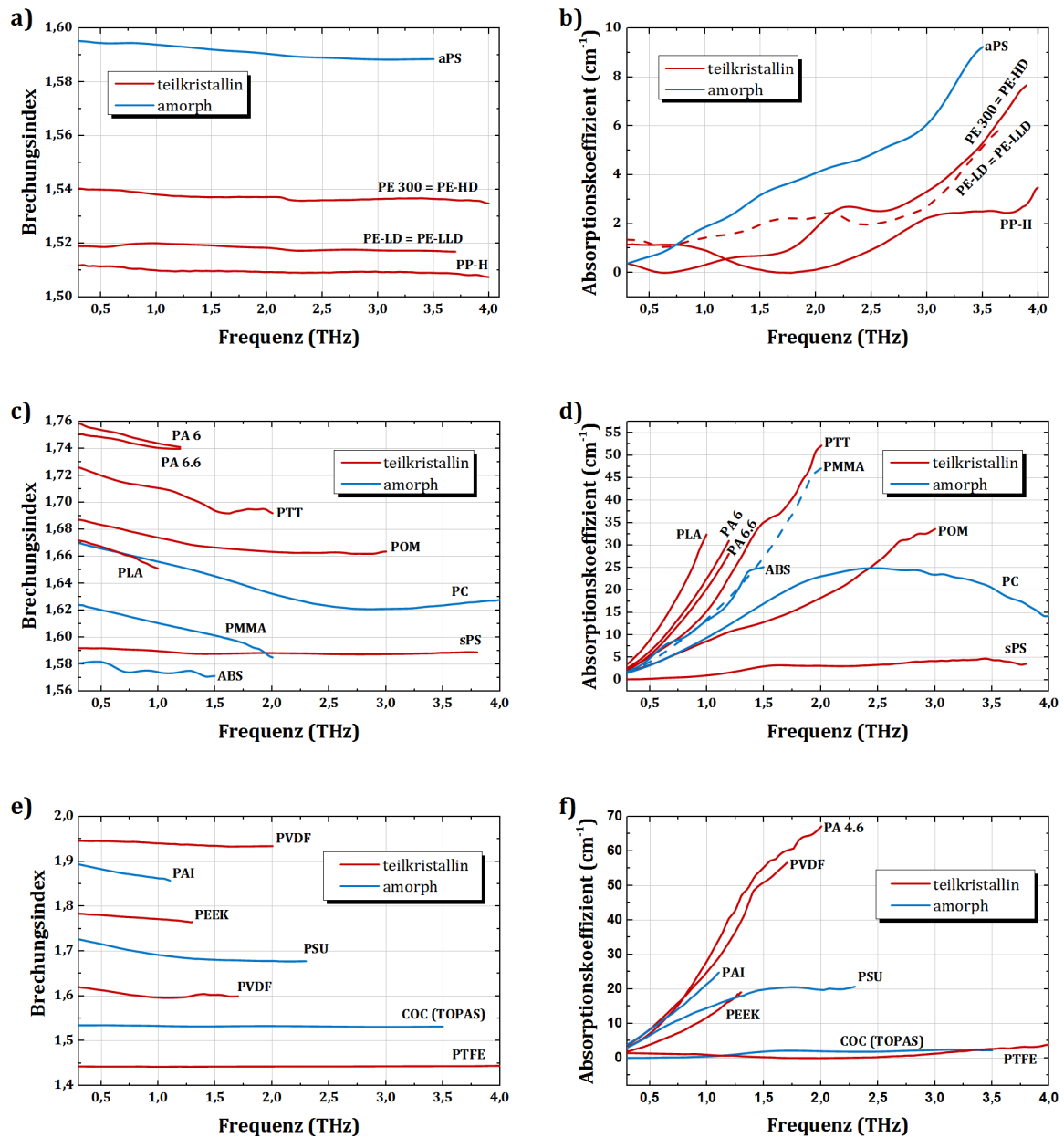


Abbildung 4.2: Frequenzabhängiger Verlauf der dielektrischen Parameter $n(f)$ und $\alpha(f)$ für a)+b) Standard-, c)+d) Konstruktions- sowie e)+f) Hochleistungskunststoffe, die in dieser Arbeit untersucht worden sind. Es fehlen die Spektren von PET und PBT, welche in Kapitel 4.2, sowie von PVC, die in Kapitel 5.1.4 respektive 5.3, ausführlich diskutiert werden.

Anhand der ermittelten dielektrischen Kennzahlen ist eine weitere Einteilung der Polymere möglich: polare und unpolare Polymere.

- **Polare Polymere:** Als polare Polymere werden Makromoleküle ohne symmetrisches Dipolmoment bezeichnet. Sie besitzen ein Dipolmoment, aufgrund von Seitengruppen oder nicht symmetrisch (z. B. Carbonylgruppe in PC, Cl-Atom in PVC, Phenylgruppe im PS) angeordneten Atomen am C-Rückgrat [75], [81]. Dieses resultiert aus einer Verschiebung der Elektronen aufgrund einer Differenz der Elektronegativität.

- Unpolare Polymere: Wichtigste Vertreter sind die Polyolefine (PE, PP [81]). Aufgrund des linearen Aufbaus der Kette ohne Seitengruppen weisen diese Polymere keine nennenswerte Polarität auf. Diese Polymere besitzen einen vergleichsweise niedrigen Brechungsindex um 1,5 und eine geringe Absorption um $0 - 2 \text{ cm}^{-1}$ im Frequenzbereich bis 3 THz sowie eine geringe Dispersion. Die charakteristischen Absorptionsbanden resultieren meist aus Gitterschwingungen der kristallinen Bereiche [54], [211]–[213].

Die Erkenntnisse über die dielektrischen Eigenschaften sind neben der Analyse von Kunststoffen von entscheidender Bedeutung für die Verwendung der Polymere als quasioptische Bauteile. Hochtransparente Polymere wie PE-HD oder COC-Polymere (TOPAS®, Zeonex®) eignen sich ideal für den Bau von Linsen, Wellenleitern oder anderen optischen Bauteilen im THz-Frequenzbereich [226].

Darüber hinaus kann mit Hilfe von Additiven (z.B. Magnesium- oder Titanoxid) der Brechungsindex von Polymeren gesteigert werden, was für den Bau von Linsen mit hoher Brechkraft entscheidende Vorteile bringt [227]. Die ideale Verarbeitbarkeit von Polymeren mittels Extrusion oder Spritzguss erlaubt es zudem kostengünstige Optiken zu fertigen. Erste Arbeiten von S. Busch und M. Weidenbach zeigen, dass der 3D-Druck eine Alternative zu den klassischen Herstellungsprozessen sein kann, um kosteneffizient optische Bauteile für den THz-Frequenzbereich aus hochtransparenten Kunststoffen zu fertigen [177], [228].

4.2 THz-Spektren von PET, PBT und ihren Reaktanden

Die in Kapitel 3.2.4 vorgestellten und verwendeten Spektrometer erschließen einen Bereich von 0,3 bis 4,0 THz. Polymere, die in diesem Bereich mehrere charakteristische Absorptionslinien aufweisen, sind unter anderem PET und PBT. Die Spektren unterscheiden sich weiterhin abhängig von ihrer jeweiligen kristallinen Morphologie in Bezug auf Lage und Intensität der spektralen Ausprägungen. Bereits 1970 beobachtete V. Hoffmann die mit der Kristallinität verknüpften Absorptionsbanden bei 83 cm^{-1} (2,49 THz) und 104 cm^{-1} (3,12 THz) [223] und beschrieb diese 1971 als phononenartige Schwingungsbanden der kristallinen Bereiche [229]. In den folgenden Jahren erarbeitete W. Frank ein bis heute angewandtes Modell zur Beschreibung der Absorptionsbanden als gekoppelte Schwingungen einzelner Molekülbausteine („Zahnradmechanismus“ der Phenyl-, Carboxylgruppen und des Rückgrats [230]), welche sich analog zu Phononen in klassischen Festkörpern in der Kristallstruktur des Polymers ausbreiten [230] (Grundlagen zu Phononen siehe Lehrbücher der Festkörperphysik z.B. C. Kittel [111]).

Seine Theorie zum Ursprung der Schwingungsbanden bekräftigte er im Jahr 1981 mit Messungen an deuteriertem PET [231]. Die Spektren wurden durch Lachenal [232] mithilfe der FIR-Spektroskopie bestätigt. S. Wietzke zeigt mit THz-Zeitbereichsspektroskopie aufgezeichnete Spektren für PET und PBT bis 2,5 THz, diese erfassen jedoch lediglich die erste Absorptionsbande [221], [233]. Zum Zeitpunkt dieser Arbeit

sind dem Autor keine Veröffentlichungen über mit THz-TDS untersuchte PET- oder PBT-Proben bekannt, welche beide Absorptionsbanden diskutieren.

Aufgrund der zur Verfügung stehenden Bandbreite der verwendeten THz-TDS-Spektrometer können beide Absorptionsbanden von PET und PBT untersucht werden. Daher eignen sich diese beiden Polyester, um ein tiefergehendes Verständnis über das Potential kristallographischer Untersuchungen mittels THz-TDS zu entwickeln. So wird am Beispiel von PET und PBT in den Kapiteln 4.4 und 4.6 die Eigenschaft der Kristallisation näher betrachtet. Beide Moleküle, welche der Gruppe der Polyester zuzuordnen sind, weisen neben ihrer sehr ähnlichen Molekül- und Kristallstruktur (vgl. für [234] für PET, bzw. [125] für PBT) auch ein ähnliches Absorptionsspektrum im THz-Bereich auf, wie Abbildung 4.3 verdeutlicht.

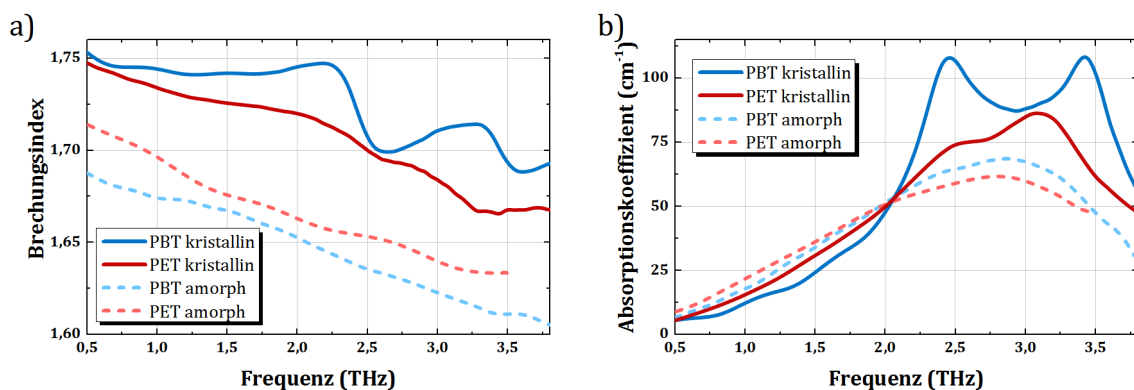


Abbildung 4.3: Frequenzabhängige Verläufe des Brechungsindex (a) und des Absorptionskoeffizienten (b) für amorphes und teilkristallines PET bzw. PBT. Die spektralen Charakteristika der teilkristallinen Proben sind sowohl im Spektrum von $n(f)$ als auch in $\alpha(f)$ deutlich zu erkennen.

Die spektralen Charakteristika, insbesondere die der teilkristallinen Proben, sind in der PBT-Probe deutlich zu identifizieren. Dies ist hier dem höheren Kristallisationsgrad geschuldet. Die PET-Probe, die durch sechsstündiges Tempern bei 150 °C einer PET-A-Folie der Firma Pütz Folien GmbH hergestellt worden ist, besitzt einen Kristallisationsgrad von rund 40 %, während die PBT-Probe, die aus der Schmelze (Ultradur B4520) langsam auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, einen Kristallisationsgrad von 55 % aufweist. Diese Werte wurden unter Zuhilfenahme einer DSC-Analyse am deutsch-französischen Forschungsinstitut Saint-Louis und in der Arbeitsgruppe für Biomaterialien und Polymerwissenschaften an der TU Dortmund bestimmt. Die amorphen Proben zeigen im Rahmen der Ungenauigkeiten keine per DSC-Analyse bestimmbare Kristallisation, sondern lediglich eine starke Kaltkristallisation (siehe hierzu auch [109]). Aufgrund der thermischen Behandlung der Proben kann von nicht orientierten Proben ausgegangen werden, d.h. die Moleküle besitzen keine Vorzugsrichtung.

Die beiden prominent sichtbaren Peaks im Absorptionsspektrum resultieren aus den kristallinen Bereichen der Polymere. Wie bereits im vorigen Kapitel diskutiert, eignet sich die Darstellung der Absorption durch den Imaginärteil der Permittivität ϵ_r'' , welcher in Abbildung 4.4 gezeigt wird. Die Zentralfrequenzen schieben hierbei zu

niedrigeren Frequenzen. Eine Übersicht der Zentralfrequenzen f_c sowie die Erläuterung des molekularen Ursprungs kann zusammenfassend Tabelle 4.2 entnommen werden.

Insbesondere bei der Deutung der ersten Absorptionsbande der kristallinen Proben herrscht in der Literatur keine eindeutige Erklärung. Die winkelaufgelöste Betrachtung unterschiedlicher orientierter Kristallstrukturen und damit einhergehend orientierter Moleküle in Kapitel 4.6, lässt jedoch einen Rückschluss auf den molekularen Ursprung zu. Die höherfrequente Bande kann durch eine etwaige gekoppelte Schwingung der Carboxyl- und Phenylgruppen oder der Wasserstoffbrückenbindungen, welche die Carboxylgruppen im Kristall ausbilden, resultieren.

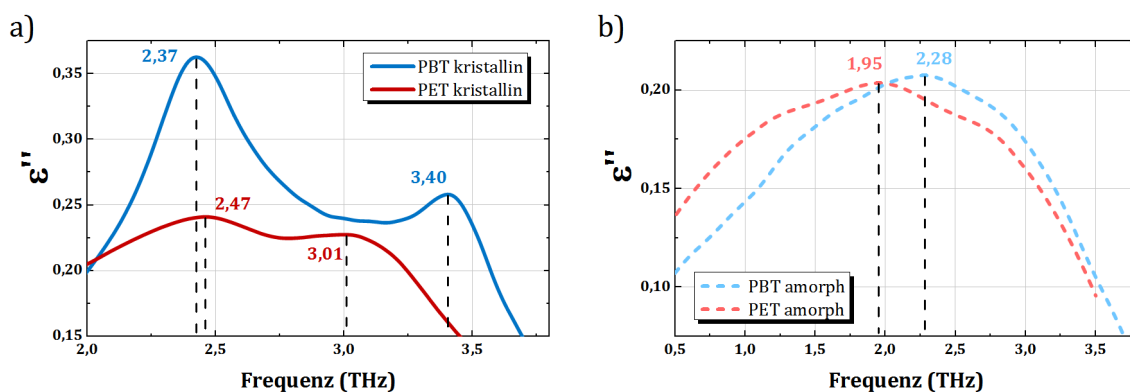


Abbildung 4.4: Absorptionsspektren der kristallinen (a) und amorphen (b) Polyester.

Winkelaufgelöste, polarisationsabhängige THz-Messungen in Kapitel 4.6 zeigen, dass Absorptionsspektren nicht zwangsläufig beide Absorptionsbanden aufweisen. Besonders die höherfrequente Bande tritt nur bei Polarisationsrichtungen der THz-Strahlung auf, die um $\pm 45^\circ$ zur Anregungsachse der Torsionsschwingung der Phenyleinheit geneigt sind (vgl. Kapitel 4.6). Das Carbonylsauerstoffatom der Carboxylgruppe ist räumlich um ca. $\pm 45^\circ$ von der Phenyleinheit abstehend orientiert [125]. Dies ist ein potentiell Indiz dafür, die Bande einer gekoppelten Vibrationschwingung der Carboxyl- und Phenylgruppen zuzuordnen. W. Frank ordnet diese Bande jedoch lediglich einer reinen Torsionsschwingung der Phenylgruppe zu und verweist darauf, dass diese auch bei flüssigem Benzol auftritt [231].

Organische Flüssigkeiten zeigen typischerweise breitbandige Absorptionsbanden mit Zentralfrequenzen zwischen 2 und 3,5 THz im THz-Frequenzbereich. Folglich eignen sich diese nur bedingt zum Vergleich mit Schwingungen in kristallinen Festkörpern, da keine diskreten Resonanzen von Vibrations- oder Torsionsschwingungen identifiziert werden können (vgl. [235]–[237]).

Eine alternative Zuordnung der Absorptionsbande zu einem molekularen Ursprung wäre die mittels THz-Strahlung stimulierte Vibrationschwingung der Wasserstoffbrückenbindungen, die durch das Carbonylsauerstoffatom der Carboxylgruppen in den kristallinen Bereichen gebildet werden. Solch eine Interpretation wurde von Hoshina für ein artverwandtes Polyesterpolymer, Polyhydroxybuttersäure (PHB, isotaktischer, linear aufgebauter Polyester ohne aromatisches Ringmolekül), vorgenommen [69].

Die Zuordnung der Schwingungen zu gekoppelten Torsions- und Vibrationschwingungen wird weiterhin durch spektroskopische Untersuchungen der Reaktanden von PET und PBT gestützt. Hierzu ist die Substanz Terephthalsäure mittels THz-Spektroskopie untersucht worden. Die weiteren Reaktanden, 1,4-Butandiol und Ethandiol, welche das Rückgrat von PBT und PET in der Wiederholungseinheit bilden (vgl. Abbildung 4.6), wurden ebenfalls untersucht, jedoch liegen diese Substanzen bei Raumtemperatur im flüssigen Aggregatzustand vor, so dass (gekoppelte) Schwingungen einzelner Moleküle nicht identifiziert werden können. Es ist nur eine breitbandige Absorption analog einer unpolaren Flüssigkeit erkennbar [237], [238]. Die Messung der flüssigen Substanzen erfolgte in Küvetten, die Auswertung mit einem erweiterten Modells des *TeraLyzer*-Algorithmus zur Mehrschichtauswertung. Eine ausführliche Darstellung zum Umgang mit solchen Messungen liefern die Arbeiten zu Flüssigkristallen von N. Vieweg [189] und M. Reuter [123].

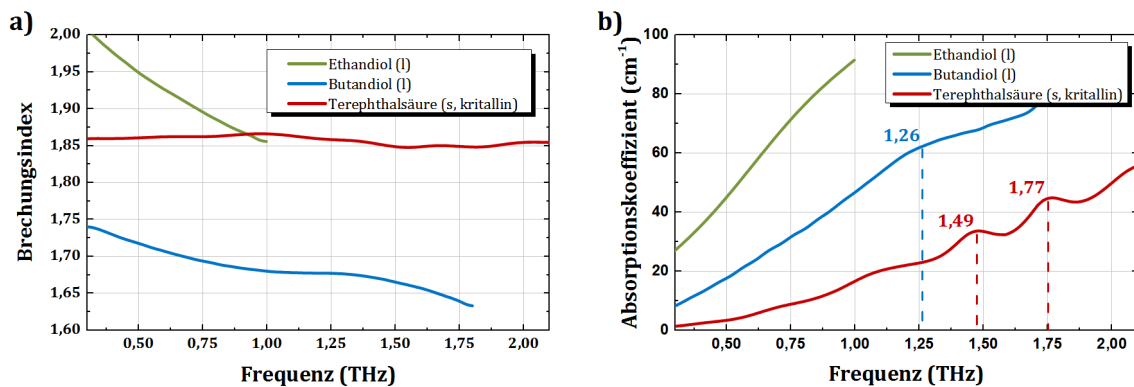


Abbildung 4.5: Frequenzabhängiger Verlauf des Brechungsindex (a) und des Absorptionskoeffizienten (b) mit eingezeichneten Zentralfrequenzen der Absorptionsbanden von Terephthalsäure und Butandiol. Die Zentralfrequenz von Ethandiol ist aufgrund der hohen Absorption und der damit verbundenen geringen Bandbreite der vertrauenswürdigen Daten nicht bestimmbar.

Die ermittelten dielektrischen Parameter $n(f)$ und $\alpha(f)$ der Reaktanden sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Für die organischen Flüssigkeiten, welche sich im PET bzw. PBT als Kettenrückgrat wiederfinden lassen, zeigt sich eine hohe, breitbandige Absorption. Insbesondere für Butandiol ist eine Zentralfrequenz bei 1,26 THz im $\alpha(f)$ -Verlauf, respektive bei 1,12 THz im $\epsilon_r''(f)$ -Verlauf bestimmbar, während für Ethandiol aufgrund der hohen Absorption im vertrauenswürdigen Frequenzbereich keine Zentralfrequenz bestimmbar ist. Diese Messungen zeigen, dass flüssige, linearkettige, organische Moleküle ein zu amorphen Polymeren (Festkörpern) ähnliches Absorptionsspektrum besitzen. Es handelt sich um Rotationsschwingungen der kurzen Ketten-segmente um die eigene Achse [238], [239]. Die untersuchte Terephthalsäure (kristallin) zeigt in ihrem Absorptionsspektrum zwei benachbarte Banden bei 1,49 und 1,77 THz im $\alpha(f)$ -Verlauf, bzw. bei 1,46 und 1,75 THz im $\epsilon_r''(f)$ -Verlauf, die eine Analogie zu den in PET und PBT sichtbaren Banden darstellen. Da Terephthalsäure ein wesentlicher Baustein von PET und PBT ist (Phenyl- und Carboxylgruppe, vergleiche chemische Strukturformel in Abbildung 4.6), ist dies ein Indiz, dass diese Schwingungsmoden

denselben molekularen Ursprung besitzen (gekoppelte Schwingungen der Phenyl- und Carboxylgruppe).

Auffallend für sowohl die teilkristallinen als auch amorphen Proben von PET und PBT ist die starke Dispersion des Verlaufs der Brechungsindizes. Die spektralen „Stufen“ resultieren aus der an dieser Position befindlichen Absorptionspeaks (siehe Kramers-Kronig-Beziehung, Gleichung (3.19), Seite 36). Der Brechungsindex fällt im Frequenzbereich von 0,5 bis 3,5 THz um fast 0,1 Größenordnungen. Für die Beschreibung der Dispersion eignet sich die Betrachtung der Spektren der amorphen Proben. Neben den bereits thematisierten Absorptionsbanden der teilkristallinen Proben besitzen auch die rein amorphen Proben Charakteristika: Es bildet sich bei beiden ein breites ϵ_r'' -Absorptionsband heraus, welches ebenfalls auf eine Drehschwingung der Phenylgruppen, gekoppelt mit einer Torsion des Kettenrückgrats (PBT: analog Buthandiol, PET: analog Ethandiol) zurückgeführt werden [223], [229]–[231]. Aufgrund der nicht vorhandenen Kristallinität besteht jedoch nur eine sehr geringe Kopplung bzw. Nahordnung zwischen den Molekülen, so dass die Schwingung nicht prominent und diskret aus dem Spektrum hervorragt [229]. Mit steigendem Kristallisations- und somit Kopplungsgrad der Moleküle formt sich das schmalbandigere niederfrequente Absorptionsband und später das höherfrequente [230], [233].

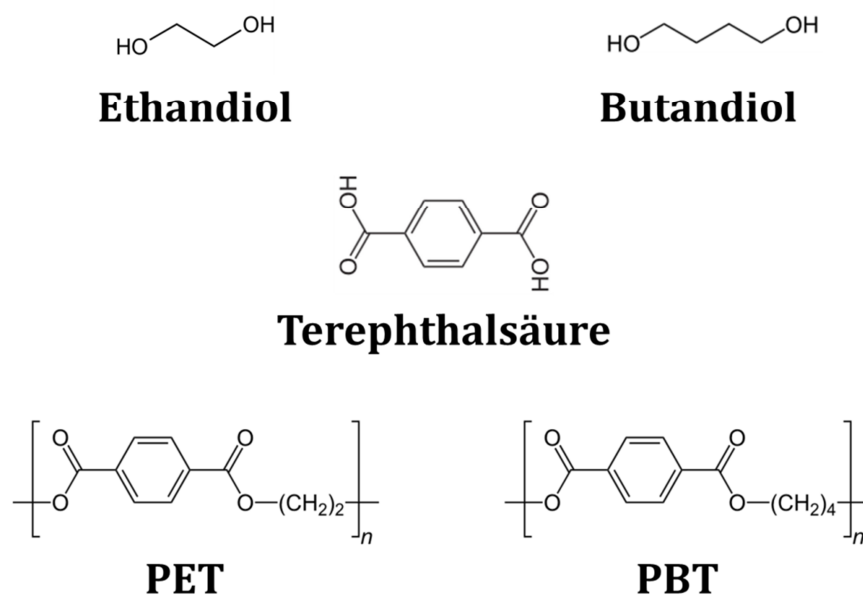


Abbildung 4.6: Chemische Strukturformeln der Reaktanden und der Polymere PET und PBT.

Wie bereits von S. Witzke in [221] diskutiert wurde, ist es möglich, dieses amorphe Band unter Zuhilfenahme einer physikalisch motivierten Poley-Fitfunktion zu modellieren, die u. a. bei der Beschreibung des Absorptionsverhaltens von Flüssigkristallen [240] und Flüssigkeiten [241] zum Einsatz kommt. Die hier gezeigten Daten erstrecken sich über einen weiteren Frequenzbereich als die von Wietzke veröffentlichten Daten. Die Verläufe und die von ihm gezeigten Fitfunktionen können

mit den breitbandigeren Daten nachhaltig unterstützt werden. Es folgt, dass den spektralen Charakteristika der amorphen Polyester PET respektive PBT eine Torsionsschwingung auf Basis einer Orientierungspolarisation zugrunde liegt, die analog der Poley-Absorption in polaren Flüssigkeiten beschrieben werden kann.

Tabelle 4.2: Gegenüberstellung der Charakteristika der Absorptionsbanden von PET und PBT. *Man beachte, dass in der zitierten Literatur wahlweise von Benzol oder Benzen (IUPAC-Definition) gesprochen wird. Beides bezeichnet dieselbe C_6H_6 -Ringstruktur.

| Probe | | f_c in ϵ_r'' [THz] | f_c in α [THz] | Molekularer Ursprung |
|-------|------------|----------------------------------|----------------------------|--|
| PBT | kristallin | 2,37 | 2,44 | Phononenartige Schwingung entlang der Kristallachse verursacht durch eine Kopplung der Torsionsschwingung der Phenylgruppen ([230], [231]). |
| PET | | 2,47 | 2,51 | |
| PBT | kristallin | 3,40 | 3,42 | Vibrationsartige, gekoppelte Torsionsschwingung des Carbonylsauerstoffs der Carboxylgruppen und der Phenylgruppen ([230], [231]), ggf. auch der orientierten Wasserstoffbrückenbindungen ([69]). |
| PET | | 3,01 | 3,12 | |
| PBT | amorph | 2,28 | 2,80 | Torsionsschwingung der Phenylgruppen, gekoppelt mit Torsion des Kettenrückgrats (Buthan-, Ethandiol). Da keine gute Kopplung aufgrund mangelnder Kristallinität besteht, zeigt sich ein breitbandiges Absorptionsband ähnlich reinem Benzol* ([233], [237]). |
| PET | | 1,95 | 2,79 | |

4.3 Untersuchung von Kunststoffbauteilen mit orientierten Molekülen

Zur Herstellung von Kunststoffbauteilen existiert eine Vielzahl von verschiedenen Prozessen. Die wichtigsten und populärsten Verarbeitungsmöglichkeiten stellen die Extrusion und der Spritzguss dar. In beiden Fällen wird das Kunststoffgranulat durch Erwärmen in einen fließfähigen Zustand überführt³ und anschließend mittels einer Düse in eine Kavität gespritzt (Spritzguss) oder durch eine Formdüse gepresst (Extrusion). Einen detaillierten Überblick über die Verfahren bietet die Literatur [87], [88], [92]. Durch verschiedene äußere Variablen, insbesondere die Abkühlungstemperatur, der Druck oder Stress (Verspannung), die auf die Schmelze und das geformte Bauteile einwirken können Moleküle orientiert werden. Dies führt zu unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften längs und quer zu der Orientierungsrichtung [242], die in der Praxis ausschließlich per zerstörendem Zugversuch untersucht und ermittelt werden [243]. Dieser Effekt kann durch die Additivierung der Materialien mit Faserstoffen (Glasfaser, Naturfaser), welche sich in der Regel ebenfalls mit ihrer Längsrichtung parallel der Moleküllängsrichtung anordnen, noch verstärkt werden [84], [242]. Die Detektion dieser Faserorientierung in Spritzgussteilen mittels THz-Zeitbereichsspektroskopie konnte bereits von C. Jördens gezeigt werden [244].

4.3.1 Orientierte Moleküle in extrudierten Folien

Das in Kapitel 4.2 vorgestellte Material Polyethylenterephthalat (PET) wird heute ebenfalls in der Flachfolienextrusion verwendet, um Folien u. a. für die Verpackungsindustrie herzustellen. Bei der Folienextrusion wird die Polymerschmelze durch eine Breitschlitzdüse gedrückt und anschließend durch Walzwerke und/oder (bi-)axial angelegter Zugspannung auf die gewünschte Dicke gebracht. Hierbei existiert eine Vielzahl verschiedener Verfahrensmöglichkeiten, deren Darstellung den Rahmen dieser Arbeit überschreitet (siehe z.B. [89], [245]). Bei der Herstellung werden zwangsweise Molekülorientierungen induziert, die die mechanischen Eigenschaften der Folie und somit deren Möglichkeiten der Weiterverarbeitung beeinflussen. Derzeitige Messverfahren basieren auf klassischer Polarimetrie (Brechungsindexmessungen bei bekannter Wellenlänge, meist Natriumdampflinie 589 nm), Röntgenbeugungsmessungen oder polarisierter Infrarot-Absorptionsspektroskopie, wie Körber in seiner Dissertationsschrift zusammenfasst [246]. Für die nachfolgenden Untersuchungen wurden industriell angefertigte, nicht verstreckte PET-A-Folien bezogen. Die Folien sind optisch transparent und weisen einen Kristallisationsgrad kleiner 2 % auf, wie stichprobenartige DSC-Messungen zeigten. Die Dicke der bezogenen Folie variierte. Bei diesem Herstellungsverfahren wird die Polymerschmelze aus einer Schlitzdüse auf eine Kühlwalze extrudiert, um die Kristallisation und die Bildung von Sphärolithen zu unterdrücken (Quenchen der Probe) [247]. Anschließend erfolgt die Weiterleitung des

³ Es wird hier explizit vermieden von „Schmelzen“ zu reden. Umgangssprachlich wird von einer Polymerschmelze oder vom Aufschmelzen des Granulats gesprochen. Physikalisch betrachtet können jedoch lediglich kristalline Stoffe geschmolzen werden, amorphe Stoffe werden beim Überschreiten der Glasübergangstemperatur „einfach nur“ flüssig (siehe z.B. [80]).

Films über Walzen. Zur Einstellung unterschiedlicher Dicken kann ein Kalandrierprozess (Flachwalzen des Materials mit beheizten Düsen unterhalb der Glasübergangstemperatur) erfolgen oder eine Variation der Düsenöffnung vorgenommen werden [89], [92]. Generell bevorzugen die Molekülketten in der Schmelze einen ungeordneten Zustand. Aufgrund der Fließrichtung der Schmelze (bedingt durch Extruderschnecke) ordnen sich die Moleküle jedoch mehrheitlich entlang der Fließrichtung bzw. entlang des Geschwindigkeitsgradienten an. Abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit friert nun dieser orientierte Zustand ein und es bilden sich orientierte Randschichten [248]. Diese induzierte Orientierung der Moleküle kann mit der Orientierung einer uniaxial verstreckten Folie verglichen werden. Die PET-Moleküle ordnen sich ihrer Längsachse nach in Richtung des Geschwindigkeitsgradienten der Schmelze und erstarren auch in dieser Form [249], [250]. Aufgrund der bekannten Fließ- und daher auch Orientierungsrichtung der Moleküle, sind die PET-A-Folien sowohl parallel als auch senkrecht ihrer Orientierung mittels polarisierter THz-Spektrometrie untersucht worden, um aus den ermittelten dielektrischen Parametern die Doppelbrechung, d. h. den Unterschied der richtungsabhängigen Brechungsindizes zu ermitteln:

$$\Delta n = |n_{oa} - n_{ea}| \quad (4.1)$$

Im Falle eines Materials, welches zwei unterschiedliche, richtungsabhängige Brechungsindizes für die Ausbreitung von elektromagnetischer Strahlung besitzt, wird als doppelbrechend bezeichnet. Das Material besitzt somit zwei Achsen, entlang derer die eingestrahlte, polarisierte THz-Welle sich unterschiedlich schnell ausbreiten kann [251]. Im vorliegenden Fall ist die Brechung entlang der Achse parallel zu den orientierten Molekülen und die Achse senkrecht zu diesen zu betrachten, da hier analog zu Untersuchungen an Flüssigkristallen [252] eine Doppelbrechung ermittelt werden kann. Der anisotrope Brechungsindex ist daher stets mit der Orientierung der Moleküle verknüpft [253], ebenfalls die mechanischen Eigenschaften [254]. Im Allgemeinen wird der gemessene Brechungsindex parallel der Molekülorientierungsrichtung als außerordentlich (n_{ea} , engl. extraordinary axis) und der senkrecht zu dieser Richtung als ordentlich (n_{oa} , engl. ordinary axis) bezeichnet. Diese Definition ist jedoch nicht einheitlich in den Lehrbüchern.

Für die Untersuchung der PET-A-Folien und anderer Bauteile ist eine exakte Lage der Polarisation der emittierten THz-Strahlung wichtig. Um diese zu kontrollieren, sind wie in Kapitel 3.2.3 und 3.2.4 beschrieben, Strichgitterpolarisatoren verwendet worden. Zum Drehen der Polarisation um verschiedene Winkel (z.B. 0 °, 45 °, 90 °) ist stets auf die punktorientierte, relative Drehung der Probe ausgewichen worden, da dies im Aufbau einfacher zu realisieren ist, als die Antennen selbst zu drehen. Die Winkelangaben beziehen sich hier und im Folgenden stets auf eine Drehung der Probe zur Polarisationsebene der THz-Strahlung, welche parallel zum optischen Tisch verläuft. Dies bedeutet, dass bei einer Messung unter 0 ° die Probenstruktur parallel, respektive bei 90 ° senkrecht zur Polarisationsrichtung der THz-Strahlung ausgerichtet ist. Die

Größe der Doppelbrechung wird entsprechend durch Messungen bei 0 ° und 90 ° bestimmt. Im Falle der PET-Folien bedeutet dies, dass bei 0 ° die „Extrusionsrichtung“ bzw. der Schmelzfluss parallel der THz-Polarisation und bei 90 ° senkrecht ausgerichtet ist.

Bei der Untersuchung der Proben unterschiedlicher Dicke kann eine Abhängigkeit der Doppelbrechung Δn von der Dicke festgestellt werden, wie in Abbildung 4.7 zu erkennen. Zur Berechnung der Doppelbrechung sind die frequenzabhängigen Verläufe herangezogen und der Brechungsindex bei 1 THz extrahiert worden. Die Orientierung, welche vorwiegend an den Folienoberflächen größer ist, als im Inneren der Folie, wirkt sich bei dünneren Proben stärker auf die Doppelbrechung aus. Ein weiteres Merkmal von orientierten Folien ist, dass diese bei Erwärmung knapp über die Glasübergangstemperatur ihre Orientierung verlieren und sich hin zu günstigeren Lagen relaxieren. Hierbei schrumpfen die Proben. Der größtmögliche Schrumpf ist dabei entlang der Orientierungsachse zu detektieren [255], [256]. Die Proben sind bei 80 °C für 30 min getempert und der Schrumpf mechanisch ermittelt worden. Es ist ebenfalls ein Zusammenhang der Doppelbrechung mit dem Schrumpf festzustellen, wie Abbildung 4.7 zeigt.

Von zentraler Bedeutung ist der Orientierungsgrad. In der Praxis kann dieser über die optische Doppelbrechung bei 589 nm bestimmt werden. Nach klassischer Physik ist der Grad der Molekülorientierung mit der optischen Anisotropie (Doppelbrechung) verknüpft:

$$\Delta n = \Delta n_{max} \cdot \langle P_2 \rangle \quad (4.2)$$

In Gleichung (4.2) stellt Δn die gemessene Doppelbrechung und Δn_{max} die intrinsische Doppelbrechung dar. $\langle P_2 \rangle$ stellt das zweite Legendrepolynom der Hermansverteilung dar [152]. Ein Wert von 0 bedeutet, dass im Schnitt keine Moleküle orientiert sind, während ein Wert von 1 eine vollständige Orientierung anzeigt [86], [152]. Die intrinsische Doppelbrechung kann durch Ramanstreuversuche ermittelt werden und wurde von Huijts zu $0,244 \pm 0,010$ bestimmt [257].

Mit dieser Beziehung ist es möglich, den Ordnungsgrad der einzelnen PET-A-Folien mathematisch aus der Doppelbrechung im THz-Frequenzbereich zu bestimmen. Um eine Bewertung der Güte der THz-Messung zu erlangen, wurde der Ordnungsparameter darüber hinaus über die Doppelbrechung bei 589 nm bestimmt, wie in Tabelle 4.3 aufgeführt. Insbesondere bei niedrigen Ordnungszuständen ergeben sich größere Abweichungen. Abbildung 4.8 zeigt die optische Doppelbrechung bei 589 nm gegenüber der Doppelbrechung bei 0,3 mm (1 THz). Eine lineare Anpassung durch den Ursprung ergibt den folgenden Zusammenhang:

$$\Delta n_{1\text{ THz}} = 0,9874 \cdot \Delta n_{589\text{ nm}} \quad (4.1)$$

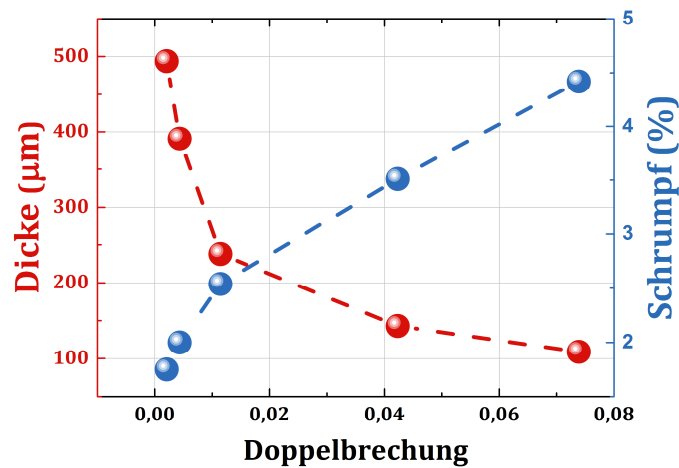


Abbildung 4.7: Doppelbrechung der PET-A-Folien unterschiedlicher Dicke. Die Fehlerbalken liegen unterhalb der Zeichengenauigkeit.

Die Doppelbrechung Δn im THz-Frequenzbereich ist somit tendenziell kleiner als die im optischen (sichtbaren, gelben) Bereich. Der Fehler des Korrelationsfaktors zwischen optischer und THz-Doppelbrechung beträgt $\pm 0,01411$ und wurde unter Einbeziehung der ursprünglichen Fehler der Werte der Brechungsindizes anhand des linearen Regressionsmodells der *Origin®*-Software ermittelt.

Tabelle 4.3: Doppelbrechung und ermittelte Orientierungsgrade. Alle Werte wurden gerundet dargestellt. Auf eine Darstellung der Fehler, welche ca. 2 % der Werte betragen, wird der Übersicht halber verzichtet.

| Dicke (μm) | $\Delta n_{589\text{ nm}}$ | $\langle P_2 \rangle_{589\text{ nm}}$ | $\Delta n_{1\text{ THz}}$ | $\langle P_2 \rangle_{1\text{ THz}}$ |
|----------------------------|----------------------------|---------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| 494 | 0,006 | 0,02 | 0,003 | 0,01 |
| 391 | 0,008 | 0,03 | 0,004 | 0,02 |
| 238 | 0,013 | 0,05 | 0,012 | 0,05 |
| 143 | 0,047 | 0,19 | 0,044 | 0,18 |
| 109 | 0,078 | 0,32 | 0,074 | 0,31 |

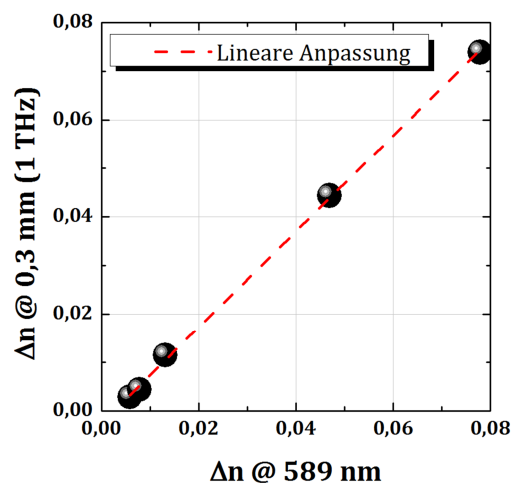


Abbildung 4.8: Vergleich der Messung der Doppelbrechung in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen des elektromagnetischen Spektrums.

Neben der Folienextrusion können dickere Stärken in der Plattenextrusion erzielt werden. Um den Effekt der Doppelbrechung in extrudierten Platten im Vergleich zu dünnen Folien zu untersuchen, sind kristalline und amorphe Materialien gegenübergestellt und die Doppelbrechung analog zu den PET-A-Folien ermittelt worden. Abbildung 4.9 zeigt die Doppelbrechung für die Materialien PA, PC und PMMA. Sowohl für die Plattenform (je 2 mm dick) als auch für die Folien (je 0,25 mm) lässt sich eine Doppelbrechung feststellen. Auch hier ist festzustellen, dass dickere Bauteile eine geringere mittlere Orientierung der Moleküle und daher eine niedrigere Doppelbrechung aufweisen. Die Orientierung der Moleküle ist vorwiegend in Randschichten des Bauteils vorzufinden. Bei dickeren Bauteilen ist der Einfluss der orientierten Schichten auf den Brechungsindex, ermittelt mit einer Transmissionsmessung, geringer.

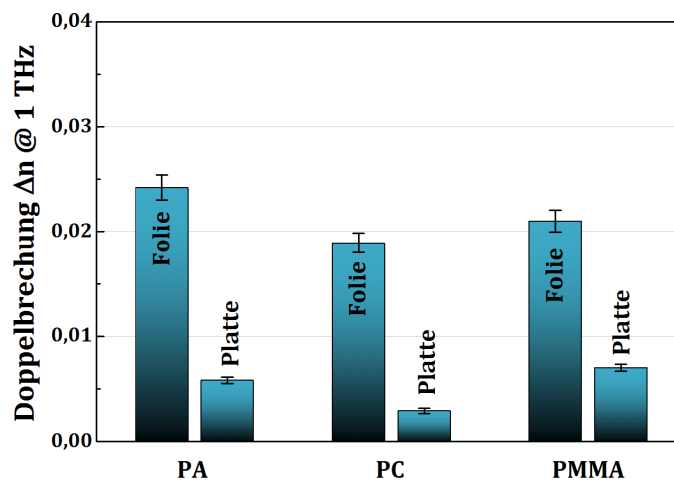


Abbildung 4.9: Doppelbrechung für Platten und Folien anderer Materialien.

Die Messungen der Doppelbrechung im THz-Frequenzbereich stellen eine Alternative zur Bestimmung des Ordnungsgrads der Moleküle dar. Insbesondere bei nicht transparenten Materialien (z.B. teilkristallines PET-C oder PA) kann die THz-Spektroskopie ihr Potential entfalten, da hier Messungen mangels Transparenz bei 589 nm nicht durchgeführt werden können.

4.3.2 Oberflächennahe, orientierte Moleküle in spritzgegossenen Bauteilen

Der bereits im vorigen Kapitel beschriebene Effekt der fertigungsprozessbedingten Induzierung einer Molekülorientierung in extrudierten Folien und Platten soll hier vertiefend untersucht werden. Seit geraumer Zeit ist bekannt, dass insbesondere oberflächennah eine Orientierung der Moleküle entsteht, deren Ausprägung abhängig von der Wandstärke des Bauteils ist, wie Y. Vordermann und F. Ehrig in [258] beschreiben. Generell bildet sich an der Oberfläche eines Bauteils eine stark orientierte Randzone von Molekülen, während zur Mitte hin eher ungeordnete Zustände die Regel sind [259]. Bei dickeren Bauteilen ist der Einfluss der Orientierung der Moleküle auf die optischen Eigenschaften, gemessen in Transmissionsgeometrie, also bei Durchstrahlung

des Bauteils, verhältnismäßig gering, da der ungeordnete Bereich einen höheren Einfluss auf das Signal hat. Die dielektrischen Parameter, ermittelt aus einem Transmissionssignal, stellen je einen Mittelwert für die Messstelle dar, bieten jedoch keine räumlich aufgelösten Tiefeninformationen. Bei der expliziten Untersuchung von hochorientierten Randschichten eignet sich aufgrund dessen eine Reflexionsmessung. Die Auswertung basiert auf etablierten, standardisierten Verfahren (Fresnel'schen Formeln), wie sie u. a. in [260] dargestellt werden. Dieselben Proben werden zusätzlich an der gleichen Stelle in Transmissionsgeometrie analysiert, um einen direkten Vergleich der ermittelten Doppelbrechung zu erhalten und so eine Aussage treffen zu können, in wie weit hochorientierte Molekülrandsschichten detektiert werden können.

Als Proben wurden spritzgegossene Stäbe, die von der Firma Günther Heisskanaltechnik GmbH bereitgestellt worden sind, verwendet (siehe Abbildung 4.10). Folien eignen sich aufgrund ihrer geringen Dicke und der Überlagerung von Reflexionspulsen nicht (der Reflexionspuls von der Oberfläche ist im THz-Zeitsignal unwesentlich vom rückseitigen Reflexionspuls getrennt, was die Datenauswertung erschwert). Die verwendeten Stäbe besitzen je eine Dicke von ca. 2 mm. Beim Spritzgussprozess entstehen im Vergleich zur Platten-Extrusion tendenziell höherorientierte Molekülschichten. Die Moleküle werden unter höheren Drücken in die Form gespritzt, weshalb der Geschwindigkeitsgradient, entlang dem sich die Moleküle ausrichten, größer ist [261].

Die Messungen sind sowohl parallel (0°) als auch senkrecht (90°) zur Einspritzrichtung der Polymerschmelze mit polarisierter THz-Strahlung durchgeführt worden, da sich die Moleküle, wie bereits in Kapitel 4.3.1 diskutiert, mit ihrer Längsachse parallel zum Geschwindigkeitsgradienten ausrichten.

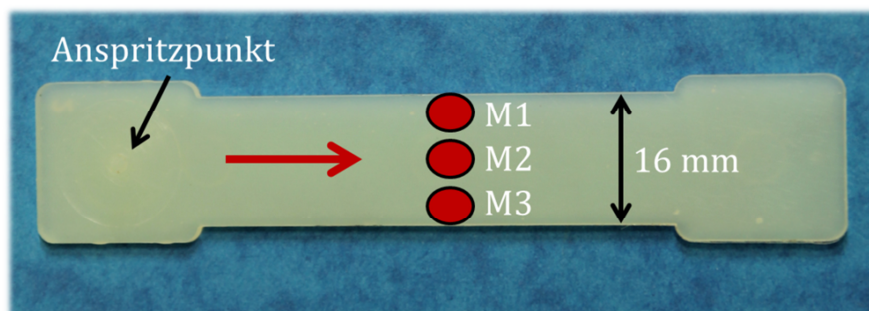


Abbildung 4.10: Verwendete Probengeometrie mit eingezeichneten Messpunkten (M1 bis M3) und der Fließrichtung des Kunststoffs während der Befüllung der Kavität im Spritzgießvorgang.

Abbildung 4.11 zeigt die ermittelte Doppelbrechung Δn je bei 1 THz. Es ist auffällig, dass die Doppelbrechung ermittelt aus Reflexionssignalen sowohl bei den teilkristallinen Polymeren PE-HD und PA 6 als auch bei den amorphen Polymeren PC und PMMA jeweils höher ist als bei Transmissionsmessungen. Hier spiegelt sich der in [258] beschriebene höhere Orientierungsgrad in äußeren Randschichten des Kunststoffbauteils wider. Bei Messungen in Reflexionsgeometrie wird nahezu ausschließlich die hochorientierte Randschicht untersucht, während bei einer Transmissionsmessung das transmittierte Signal neben dem Einfluss der Randschicht auch maßgeblich vom innenliegenden nicht

orientierten Bereich beeinflusst wird. Das transmittierte Signal stellt daher eine Art Mittelwert über die komplette Dicke des Bauteils an der Messstelle dar.

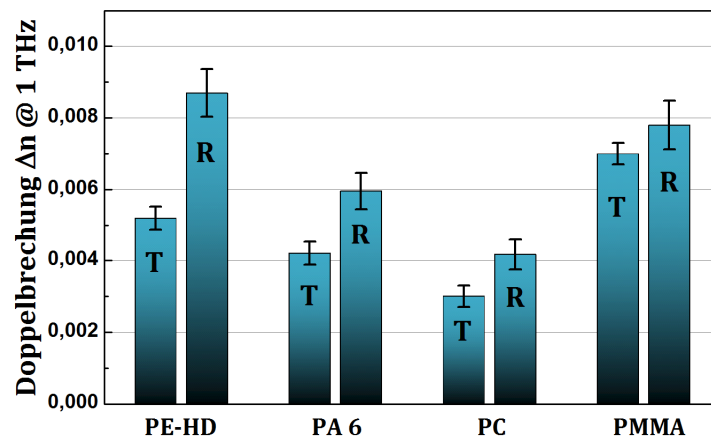


Abbildung 4.11: Vergleich der in Transmission (T) und Reflexion (R) ermittelten Doppelbrechung jeweils an Messpunkt M2 bestimmt. Die Werte der Doppelbrechung, ermittelt aus Reflexionsmessungen, sind bei allen hier untersuchten Materialien größer.

Von Interesse ist darüber hinaus die Berechnung der Orientierung der Moleküle in den Randschichten. Hierzu ist eine weitere Messung nötig. Nach Jördens [244] genügen drei Messungen unter den Winkeln 0° , 45° und 90° in einem Messfleck, um mit einfachen geometrischen Überlegungen die Orientierung auf Basis der ermittelten Brechungsindizes aus den drei winkelabhängigen Messungen zu bestimmen. Für die in Abbildung 4.10 dargestellten Messpunkte M1, M2 und M3 ist am Beispiel von PE-HD der Orientierungswinkel φ berechnet worden. Es ergeben sich die in Tabelle 4.4 dargestellten Winkel, jeweils bei Berücksichtigung der Daten für 1 THz aus den Reflexionsmessungen. Der Winkel ist so definiert, dass 0° eine perfekte Orientierung entlang der Fließrichtung der Schmelze beim Füllen des Werkzeugs entspricht (parallel roter Pfeil in Abbildung 4.10).

Tabelle 4.4: Berechnete Winkel der Molekülorientierung an der Oberfläche. Drehrichtung im Uhrzeigersinn, ausgehend vom roten Pfeil in Abbildung 4.10.

| Messpunkt | φ |
|-----------|----------------------------|
| M1 | $-3,2^\circ \pm 1,4^\circ$ |
| M2 | $+0,8^\circ \pm 1,1^\circ$ |
| M3 | $+2,4^\circ \pm 1,1^\circ$ |

Zusammenfassend lässt sich festhalten: Die Doppelbrechung im THz-Bereich kann genutzt werden, um die Orientierung der Makromoleküle zu untersuchen und stellt ein zerstörungsfreies Verfahren zur Bestimmung der Molekülorientierung in Kunststoffbauteilen dar.

4.4 Untersuchung der isothermen Kristallisationskinetik von PET

Ein bei realen Bedingungen verbreitetes und gut zu beobachtendes Phänomen bei Polymeren ist die isotherme Kristallisation, oftmals auch als Kaltkristallisation bezeichnet. Die für teilkristalline und amorphe Polymere wichtige Größe der Glasübergangstemperatur (siehe Kapitel 2) ist unterschiedlich für verschiedene Polymere. Während Polyolefine wie PE oder PP üblicherweise Glasübergangstemperaturen im negativen Grad-Celsius Bereich besitzen, somit bei Raumtemperatur ihr amorpher Anteil „flüssig“ vorliegt, befinden sich u. a. Polyester wie PET und PBT bei Raumtemperatur im Glaszustand, d. h. ihr amorpher Anteil ist eingefroren und die Polymere wirken starr und fest [75], [80]. Dies ermöglicht es, teilkristalline Polymere nahezu amorph herzustellen, indem die Schmelze schnell unterhalb der Glasübergangstemperatur abgekühlt wird und so die Kristallisation unterdrückt wird [83]. Dieser Vorgang wird in der Industrie zur Herstellung von PET-A angewandt. Wird dem schnell abgekühlten Polymer jedoch Energie in Form von Wärme hinzugefügt (Tempern), und überschreitet hierbei das Polymer seine Glasübergangstemperatur, so setzt die Kristallisation ein. Bei Polymeren wie PET-A, deren Glasübergangstemperatur deutlich über Raumtemperatur liegt, existieren eine industriell gefertigte amorphe und eine teilkristalline Form. Die Glasübergangstemperatur beschränkt daher die Einsatztemperaturbereich der jeweiligen Form [84].

Erste Untersuchungen mit der THz-Spektroskopie zum Verständnis der isothermen Kristallisation von Polymeren bei verschiedenen Temperaturen wurden von Hoshina am Beispiel von Polyhydroxybuttersäure (siehe [262], [263]) und jüngst von Li an Polylactiden (siehe [264]) durchgeführt. Beide Autoren verknüpfen ihre Messdaten jedoch nicht mit chemisch-physikalisch motivierten Theorien zur Kristallisationskinetik, sondern beschreiben ihre Beobachtungen vorwiegend phänomenologisch.

Zur Analyse des Vorgangs der Kaltkristallisation sind PET-A-Proben mit einer Dicke von je 500 μm und Abmessung von 25 x 25 mm² bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen in einen Ofen eingelagert worden. In definierten Zeitabständen sind Proben entnommen und, nach einem Abschreckvorgang in Eiswasser zur sofortigen Unterbindung der Kristallisation, mittels eines THz-Spektrometers unter Stickstoffatmosphäre untersucht worden. Exemplarisch wurde eine thermische DSC-Analyse für die bei 125 °C getemperten Proben durchgeführt, um den Kristallisationsgrad zu bestimmen (siehe Kapitel 2.4).

Abbildung 4.12 zeigt die DSC-Wärmekurven für vier verschiedene Proben, die bei unterschiedlichen Zeitpunkten aus dem Temperofen bei 125 °C entnommen worden sind. Der Glasübergang kann relativ eindeutig bei rund 75 °C identifiziert werden, dieser Wert deckt sich mit gängigen Literaturangaben [109]. Die länger getemperten Proben besitzen erwartungsgemäß eine höhere Kristallinität, da die Nachkristallisation aufgrund der Wärmezufuhr während der DSC-Analyse durch einen Peak bei rund 140 °C sichtbar ist. Dieser ist mit steigender Temperzeit geringer ausgeprägt, so dass hieraus

auf einen höheren Kristallisationsgrad geschlossen werden kann, da weniger amorphes Material in der DSC-Analyse während des Aufheizvorgangs nachkristallisieren kann. Ab 235 °C beginnen alle untersuchten Proben zu schmelzen, auch dieser Wert ist mit Literaturangaben übereinstimmend [109]. Diese exemplarischen DSC-Messungen verdeutlichen, dass mit zunehmender Temperzeit die Kristallisation stärker ausgeprägt ist, der Kristallisationsgrad der einzelnen Proben somit höher ist. Gleiches gilt für einen Anstieg der Temperatur. Im Fall der für 0 min getemperten Probe ist zu erkennen, dass die Kristallisation am effektivsten bei einer Temperatur von 138 °C abläuft. Die Keimbildungshäufigkeit und die Kristallwachstumsgeschwindigkeit haben hier ihr beidseitiges Optimum [114], [265]–[267]. Da der Effekt der kalt bzw. isothermen Kristallisation mit thermischer Analyse (DSC) bereits ausführlich in der Literatur beschrieben worden ist (siehe [115], [118], [268]–[270]), wurde sich hier exemplarisch auf ein Probenset beschränkt, die spektroskopischen Messungen jedoch für Proben kristallisiert bei Temperaturen von 95 °C, 105 °C, 115 °C, 125 °C, 135 °C, 145 °C und 155 °C durchgeführt. Bei jeder Temperatur wurden zu 19 Zeitpunkten getemperte Proben entnommen und unmittelbar in Eiswasser abgeschreckt.

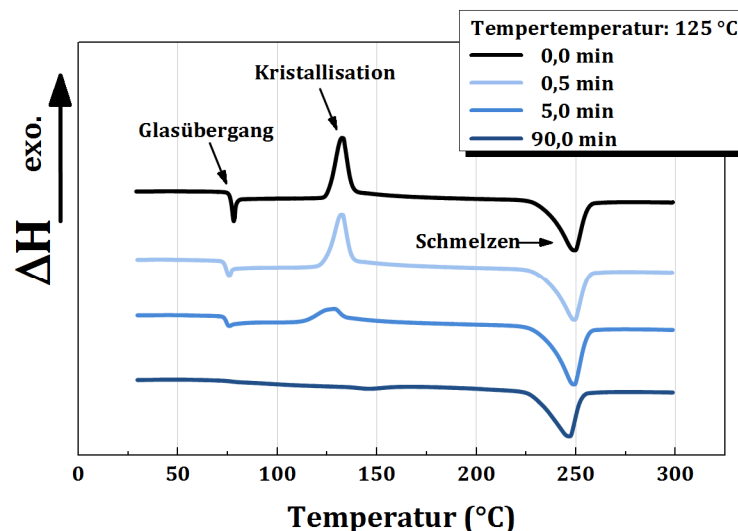


Abbildung 4.12: Exemplarische thermische Analyse der bei 125 °C getemperten PET-Proben mittels DSC für die Zeitpunkte 0 min, 0,5 min, 5 min und 90 min.

Der in Gleichung (2.13) auf Seite 19 dargestellte Anteil der Flüssigmasse (amorpher Bereich) m_L an der Gesamtmasse m_0 kann ebenfalls über den Anteil der gebundenen kristallinen Masse m_C ausgedrückt werden. Der Anteil der kristallinen Masse an der Gesamtmasse wird als Kristallisationsgrad bezeichnet. Dieser korreliert bei thermischen DSC-Analysen, wie in [109] ausführlich dargestellt und in Kapitel 2.4 erläutert, mit dem referenzierten Flächeninhalt des exothermen Kristallisationspeaks A_t . Die per numerischer Integration bestimmte Fläche wird in das Verhältnis zu einem theoretisch ermittelten maximalen Wert für eine 100 %ige Kristallisation A_∞ gesetzt. Dieser relative Flächenanteil wird als partielle Kristallinität $X(t) = A_t/A_\infty$ bezeichnet und kann die Werte von 0 (vollständig amorph) bis 1 (vollständig kristallin) annehmen.

Die in Kapitel 2.1.4 eingeführte allgemeine Avrami-Gleichung lässt sich umschreiben zu [75], [82], [115]:

$$1 - X(t) = \exp[-Kt^n] \quad (4.2)$$

Obige Gleichung (4.2) kann durch doppeltes Logarithmieren linearisiert dargestellt werden, was einen direkten Zugang zu den Parametern K und n liefert, die so anhand einfacher linearer Regression graphisch ermittelt werden können.

$$\log[-\ln[1 - X(t)]] = \log[K] + n \cdot \log[t] \quad (4.3)$$

Der Parameter K stellt in beiden Gleichungen die Kristallisationsrate dar, während n den Avrami-Koeffizienten symbolisiert, der von der Geometrie der gebildeten Kristallite abhängig ist (siehe Tabelle 2.1).

In einigen Fällen, hauptsächlich bei Temperaturen unterhalb der idealen Kristallisationstemperatur, zeigt ein nach Gleichung (4.3) angefertigter Avrami-Graph einen zweistufigen Prozess [117]. Bei niedrigeren Temperaturen beginnen sich zunächst viele kleine Kristallite oder Kristallisationskeime homogen und unabhängig voneinander zu bilden, die in einer zweiten Stufe, nach Überschreiten einer kritischen Größe, miteinander interagieren und zu lammellenartig aufgebauten Sphäroliten kristallisieren [75], [118], [119], [271]. Beide Kristallisationsprozesse folgen in einem Avrami-Graph einem linearen Trend, besitzen jedoch eine unterschiedliche Kinetik und Kristallisationsrate K [115]. Bei höheren Kristallisationstemperaturen ist die Keimbildungshäufigkeit geringer, dafür die Kristallwachstumsgeschwindigkeit deutlich höher, so dass hier aus den einzelnen Keimen direkt größere Kristallstrukturen gebildet werden können, ohne dass mehrere Kristallite ineinander übergehen müssen (vgl. [75], [80], [82]).

Wie in Kapitel 4.2 festgestellt wurde, zeigt das Absorptionsspektrum von PET im Bereich von 0,3 bis 3,8 THz zwei Absorptionsbanden, die unmittelbar mit der Kristallinität verknüpft sind. Der molekulare Ursprung dieser Banden ist bereits in Kapitel 4.2 ausführlich diskutiert worden. Die Spektren der untersuchten PET-A-Folien, welche bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten getempert worden sind, zeigen ebenfalls verschieden stark ausgeprägte Absorptionsbanden bei 2,51 und 3,12 THz (vgl. Tabelle 4.2). Aufgrund der verwendeten Dicken der Probe von 500 μm ist die Absorption, insbesondere bei hohen Frequenzen, sehr stark, so dass die Bande bei 2,51 THz besser aufgelöst werden kann. Um eine direkte Verknüpfung dieser Absorptionsbande mit der Kristallinität der Probe herzustellen, wird der Absolutwert des Absorptionskoeffizienten α bei 2,51 THz herangezogen (abgekürzt als „ $\alpha @ 2,51 \text{ THz}$ “) und in Abbildung 4.13 a) gegen die Temper- bzw. Kristallisationsdauer aufgetragen. In Anklang an Gleichung (4.3) werden diese Werte in Abbildung 4.13 b) gegen den dekadischen Logarithmus der Zeit dargestellt. Die partielle Kristallinität $X(t)$ stellt das Verhältnis der Flächeninhalte der endothermen Peaks bei einer thermischen DSC-Analyse dar, analog wurde die „optische“

partielle Kristallinität $X_{opt}(t)$ als Verhältnis des jeweiligen Absolutwertes des Absorptionskoeffizienten zum Endwert der Kristallisation, je nach 120 min, definiert. Hierbei wird der Absorptionswert zum Zeitpunkt $t=0$, $\alpha_{@2,51\text{ THz}}(t=0)$ („amorpher Zustand – kein Peak“) zuvor subtrahiert, um die reine Peakhöhe ohne amorphen Anteil zu berücksichtigen:

$$X_{opt}(t) = \frac{\alpha_{@2,51\text{ THz}}(t) - \alpha_{@2,51\text{ THz}}(t=0)}{\alpha_{@2,51\text{ THz}}(t=120\text{min}) - \alpha_{@2,51\text{ THz}}(t=0)} \quad (4.4)$$

Die optische partielle Kristallinität ist in Abbildung 4.13 c) gezeigt. Bei allen in Abbildung 4.13 dargestellten Verläufen ist zu erkennen, dass der Wert des Absorptionskoeffizienten mit zunehmender Temperzeit und -temperatur, was jeweils gleichzusetzen ist mit Kristallisationszeit und -temperatur, steigt. Die optische, partielle Kristallinität spiegelt die zu erwarteten Verläufe wider, welche für thermische Analysen von PET-Proben gewonnen werden können (vgl. [115]): Mit steigender Kristallisationszeit nimmt der Wert der Absorptionsbande bei 2,51 THz stetig zu und strebt gegen ein temperaturabhängiges Maximum. Der Slope der Kurven ist hierbei temperaturabhängig, so dass dieser mit der Kristallisationsrate K verknüpft ist, wie aus Gleichung (4.2) hervorgeht.

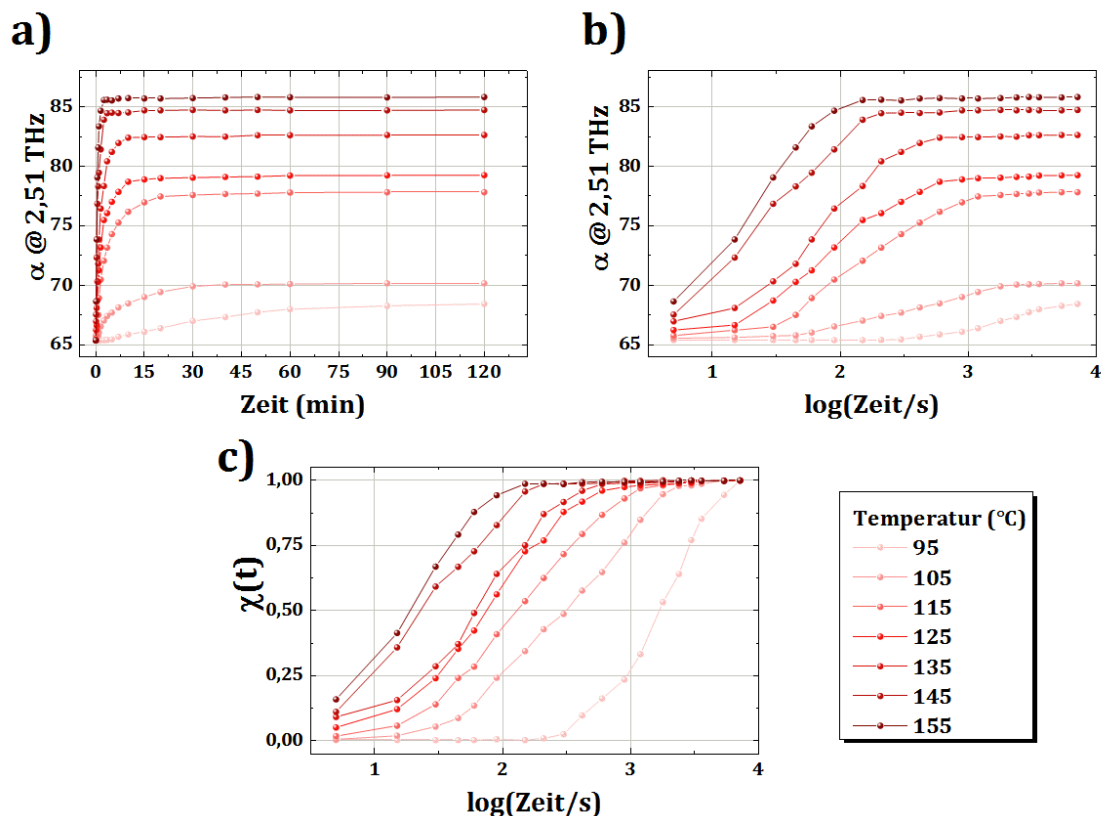


Abbildung 4.13: Werte des Absorptionspeaks bei 2,51 THz in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur und der Zeit. a) Absolutwerte des Absorptionskoeffizienten α bei 2,51 THz gegenüber der Temperzeit der Probe, b) Absolutwerte von α bei 2,51 THz gegenüber der logarithmierten Zeit zur Verdeutlichung des Verlaufs für kleine Temperzeiten und c) Partielle Kristallinität berechnet aus den normierten Absolutwerten des Absorptionskoeffizienten α bei 2,51 THz gegen die logarithmierte Temperzeit.

Aus den in Abbildung 4.13 ermittelten Verläufen des $\alpha @ 2,51 \text{ THz}$ Wertes ist es möglich, die Auftragungsart der Gleichung (4.3) zu wählen, um Avrami-Plots zu generieren. In diesen kann die Kristallisationskinetik anhand linearer Regressionen nachgebildet werden und der Avrami-Koeffizient n sowie die Kristallisationsrate K bestimmt werden. Abbildung 4.14 zeigt beispielhaft für die Temperaturen 95 °C, 115 °C, 135 °C und 155 °C die Avrami-Plots. Im Anhang C sind die weiteren Verläufe für die restlichen Temperaturen gesammelt dargestellt. Die Auswertung erlaubt es für Kristallisationstemperaturen unterhalb von 120 °C den zweistufigen Prozess der Kristallbildung anhand der optischen partiellen Kristallinität zu beobachten. Die Daten sind in sehr guter Übereinstimmung mit bereits publizierten Daten aus thermischen Analysen [115], [118]. Das Ende der Kristallisation und somit der Endpunkt für die lineare Regression ist manuell festgelegt worden, sobald zwei aufeinander folgende Datenpunkte nicht mehr als 5 % zueinander abweichen. Das gleiche Kriterium ist für die Bestimmung des Kristallisationsbeginns bei niedrigen Temperaturen angewandt worden.

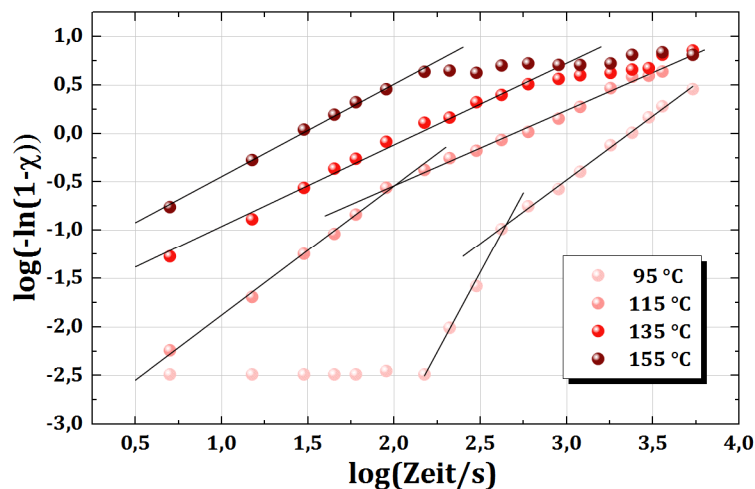


Abbildung 4.14: Avrami-Plots für vier verschiedene Kristallisations- bzw. Temperaturniveaus der PET-Proben. Für Temperaturen unter 135 °C kann ein zweistufiger Kristallisationsverlauf beobachtet werden. Entsprechend können zwei lineare Regressionen berechnet werden.

Über Gleichung (4.3) und die ermittelten linearen Regressionen ist es möglich, eine Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Kristallisation zu bestimmen, bei welcher die Kristallisation zu 50 % abgeschlossen ist. Diese als auch die aus den linearen Regressionen gewonnenen Werte für die Kristallisationsrate K , sind in den Graphen a) und b) der Abbildung 4.15 temperaturabhängig dargestellt.

Mit steigender Temperatur nimmt die Halbwertszeit der Kristallisation exponentiell ab, während parallel die Kristallisationsrate exponentiell zunimmt. Diese auf der Avrami-Gleichung basierenden theoretischen Überlegungen können mit den spektroskopisch gewonnenen Messdaten im THz-Frequenzbereich und der Auswertung der kristallisationssensitiven Absorptionsbande bei 2,49 THz belegt werden. Die ermittelten Fitparameter können der nachfolgenden Tabelle 4.5 entnommen werden. Diese sind per

linearer Regressionsmethode der Software Origin® ermittelt worden. Die Werte für den Avrami-Koeffizienten n sind verglichen mit den Werten aus diversen Veröffentlichungen, bei denen dieser über DSC-Analysen bei selbigen Temperaturen bestimmt worden ist [115], [118], [272], von selber Größenordnung. Weiterhin ist zu beobachten, dass die Kristallisationsrate K mit steigender Kristallisationstemperatur erwartungsgemäß größer wird, während die Halbwertszeit der Kristallisation sinkt.

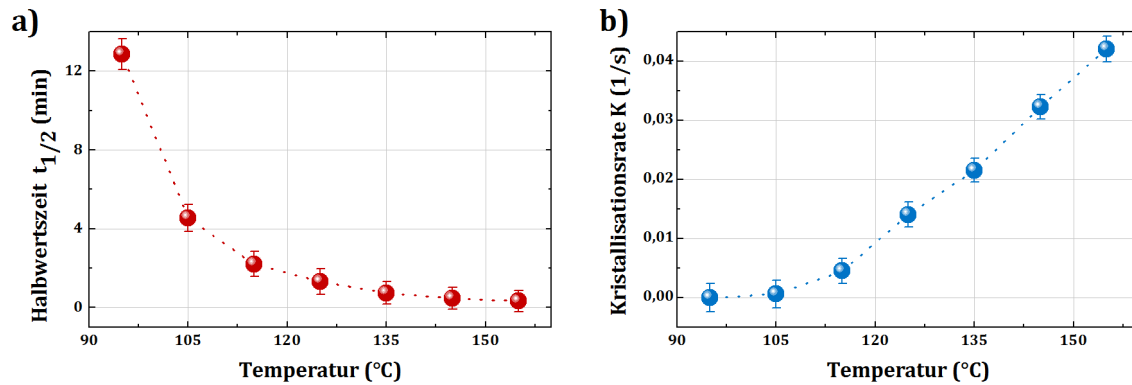


Abbildung 4.15: Spezifische Werte der Kristallisationskinetik von PET-A-Folie, ermittelt aus spektroskopischen Messungen im Zusammenhang mit der kinetischen Theorie nach Avrami: a) Halbwertszeit der Kristallisation und b) Kristallisationsrate für verschiedene Kristallisationstemperaturen.

Neben diesen statischen Messungen an einzelnen Proben zu definierten Zeitpunkten kann auch die Kristallisation insitu verfolgt werden. Hierzu ist auf Basis der in [189] und [123] bereits konstruierten Temperaturzellen zur Durchführung von beheizten THz-Messungen eine optimierte Version konstruiert und in Kooperation mit der Firma *Günther Heisskanaltechnik GmbH* gefertigt (siehe Anhang B) worden.

Tabelle 4.5: Per linearer Regression gewonnene kinetische Parameter der Avrami-Gleichung.

| T_c in [°C] | n | K in [1/s] | $t_{1/2}$ in [s] |
|---------------|-----|--------------|------------------|
| 95 | 3,3 | 2,2 E-10 | 771 |
| 105 | 1,3 | 0,0006 | 273 |
| 115 | 1,2 | 0,0045 | 132 |
| 125 | 0,9 | 0,0141 | 79 |
| 135 | 0,9 | 0,0215 | 45 |
| 145 | 0,9 | 0,0323 | 28 |
| 155 | 0,9 | 0,0421 | 20 |

Temperaturabhängige Messungen an Polymeren in Transmission bergen die Schwierigkeit, dass sich die Wärme, welche über Heizkörper auf die Probe übertragen wird, nur unzureichend schnell auf den Bereich der Probe, welche mittels THz-Strahlung durchstrahlt wird, übertragen lässt (siehe Anhang D). Zudem reagieren die sensiblen optischen Bauteile durch thermisch bedingte Ausdehnung bereits bei Temperaturen über 100 °C, so dass die Performance des THz-Systems instabil wird.

Abbildung 4.16 zeigt eine insitu-Messung der Kristallisation einer PET-A-Probe bei 135 °C. Die Messungen erfolgten mit ca. 15 Hz und einer Mittelung von 100 THz-Signalen. Somit steht alle 6,5 s ein Spektrum zur Verfügung. Die Auswertung der Spektren zeigt, dass es möglich ist das Anwachsen der Werte des Absorptionspeaks bei 2,51 THz zu beobachten. Im Vergleich zu den statischen Proben bei 135 °C geschieht dies jedoch bei weitaus höheren Kristallisationszeiten. Dies ist auf die nicht perfekte und nicht homogene Wärmeübertragung auf die Probe im Messzentrum zurückzuführen.

Die Messungen verdeutlichen, dass zum einen die Absorptionsbande bei 2,51 THz von PET eng mit der Kristallinität und deren Kinetik verknüpft ist, zum anderen aber auch, dass es prinzipiell möglich ist, die gewonnenen Daten im THz-Frequenzbereich mit chemisch motivierten Theorien zu modellieren. Die THz-Spektroskopie ermöglicht es daher, Aussagen über die Kristallisationskinetik von Polymeren zu treffen.

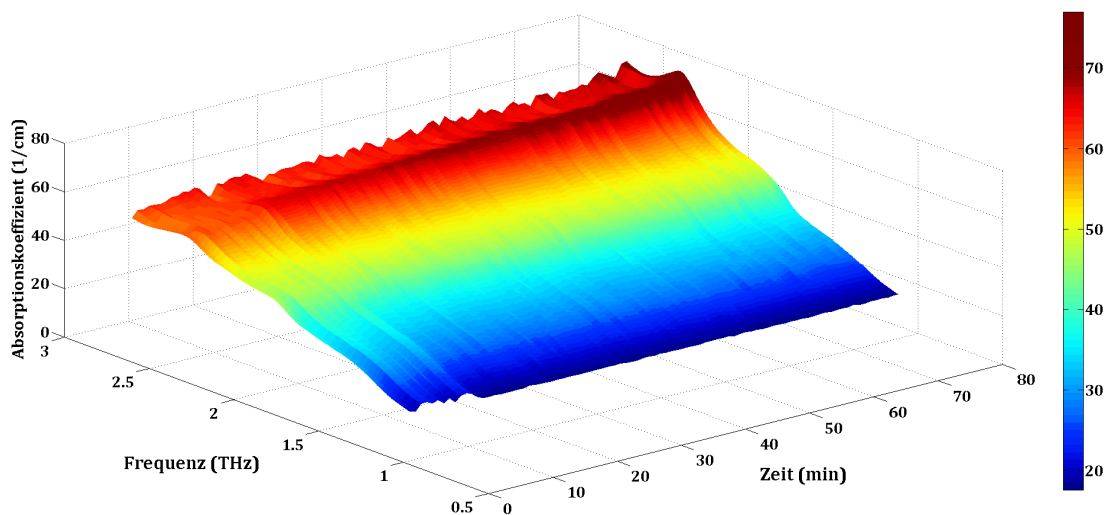


Abbildung 4.16: Insitu-Messung der Kristallisation von PET-A bei 135 °C.

4.5 Bestimmung des Kristallisationsgrads am Beispiel von Polyethylen

Die makroskopische Größe des Kristallisationsgrads α_{Cryst} , welche den prozentualen Anteil der kristallinen Phase in einem Polymer beschreibt, ist von entscheidender Bedeutung, bestimmt dieser doch die industrierelevanten, mechanischen Eigenschaften wie Zähigkeit, Festigkeit und Steifheit eines teilkristallinen Polymers [84]. Im vorigen Kapitel 4.4 konnte bereits gezeigt werden, dass Gitterschwingungen im THz-Frequenzbereich eng mit der Kristallinität des Materials verknüpft sind und es möglich ist, anhand der Definition der optischen partiellen Kristallinität den Effekt der isothermen Kristallisation zu evaluieren. Für industrielle Anwendungen ist es insbesondere wichtig, eine direkte Methode zur Bestimmung des Kristallisationsgrads zu besitzen. Die gängigen Verfahren basieren entweder auf zeitaufwändigen Röntgenbeugungsmessungen [75] oder auf zerstörenden, thermischen Analyseverfahren, wie der DSC-Analyse (siehe Kapitel 2.4) [75], [109]. Zur Validierung einer

möglichen bestehenden Korrelation zwischen Messungen des Kristallisationsgrads aus DSC-Messungen und der Bestimmung derselben Größe aus spektroskopischen Messdaten im THz-Frequenzbereich, bietet sich das Material Polyethylen mit hoher Dichte (PE-HD) an. Mittels einfacher thermischer Bearbeitung, wie Abkühlen des Polymers aus der Schmelze mit unterschiedlichen Abkühlraten oder Tempervorgängen ist es möglich, den Kristallisationsgrad gezielt zu manipulieren, da PE-HD eine einfache lineare Struktur mit nur wenigen Verzweigungen besitzt [273]. Wegen seiner guten Transparenz im THz-Frequenzbereich ist PE-HD von bedeutendem Interesse für die Herstellung von quasioptischen Bauteilen im THz-Frequenzbereich [55]. Durch thermische Variation wurden vier Referenzproben aus dem Material Lupolen 6021D (Basell Polyolefine GmbH) durch Mitarbeiter der TU Dortmund, Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften, mit den Parametern nach Tabelle 4.6 hergestellt. Im Anschluss an die spektroskopischen Untersuchungen ist die Probe einer DSC-Analyse unterzogen worden, um eine Korrelation zwischen thermisch ermitteltem Kristallisationsgrad und optischen Parametern herstellen zu können. Die spektroskopischen Messungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre mit dem in Kapitel 3.2.4 vorgestellten THz-Spektrometer. Der Kristallisationsgrad ist per DSC-Analyse bestimmt worden [109], [274], [275].

Tabelle 4.6: Hergestellte PE-HD Proben unterschiedlichen Kristallisationsgrads.

| Probe # | Dicke in [μm] | α_{cryst} in [%] | Kristallisationsbedingungen |
|---------|----------------------------|--------------------------------|--|
| PE-HD 0 | 880 | 54,3 | Schmelze in Eiswasser abgeschreckt |
| PE-HD 1 | 1049 | 58,2 | Schmelze langsam auf Raumtemperatur abgekühlt |
| PE-HD 2 | 825 | 60,2 | Schmelze exponentiell auf Raumtemperatur abgekühlt |
| PE-HD 3 | 792 | 69,1 | Ausgangsmaterial isotherm bei 100 °C für 4 h getempert |

Die spektroskopische Charakterisierung erfolgte mit dem in Kapitel 3.2.4 beschriebenen THz-System, während zur Auswertung die in Kapitel 3.3 erläuterten Verfahren angewandt worden sind. Die Fehlerbalken ergeben sich analog nach Kapitel 3.3.2. Zur besseren Darstellung der Spektren des Brechungsindex wird dieser im Bereich von 0,5 bis 3,0 THz gemittelt, um ihn gegenüber dem per DSC-Analyse bestimmten Kristallisationsgrad darzustellen.

Wie in Abbildung 4.17 a) und b) zu erkennen ist, zeigt die Probe mit dem geringsten Kristallisationsgrad auch den geringsten Brechungsindex, während die Probe mit dem höchsten Kristallisationsgrad den höchsten Brechungsindex besitzt. Alle Werte der Brechungsindizes bewegen sich im Bereich von 1,528 bis 1,545. In diesem Intervall liegen auch die bereits veröffentlichten Werte von Brechungsindizes von PE-HD [68], [228], [276]. Es ist daher davon auszugehen, dass die bereits veröffentlichten Werte an

Proben mit unterschiedlichen Kristallisationsgraden bestimmt worden sind. Dieser ist jedoch nicht explizit von den Autoren spezifiziert worden.

Die Auftragung der gemittelten Werte der Brechungsindexspektren gegen den Kristallisationsgrad legt einen linearen Trend nahe, wie Abbildung 4.17 b) verdeutlicht. Die mittels der Software *Origin*® ermittelte Regression liefert einen R^2 -Parameter⁴ von 0,977. Die absoluten Werte der ermittelten Brechungsindizes können der auf diesen Messdaten basierenden Veröffentlichung „THz-Spectroscopy on High Density Polyethylene with Different Crystallinity“ von Sommer et. al. entnommen werden [277]. Aufgrund der Tatsache, dass der Brechungsindex über die Lorentz-Lorenz-Gleichung (Gleichung (3.17) auf Seite 35) mit der makroskopischen Größe der Dichte verknüpft ist und diese mit zunehmendem Kristallisationsgrad ansteigt [75], [80], [82], sind diese erzielten Ergebnisse erklärbar.

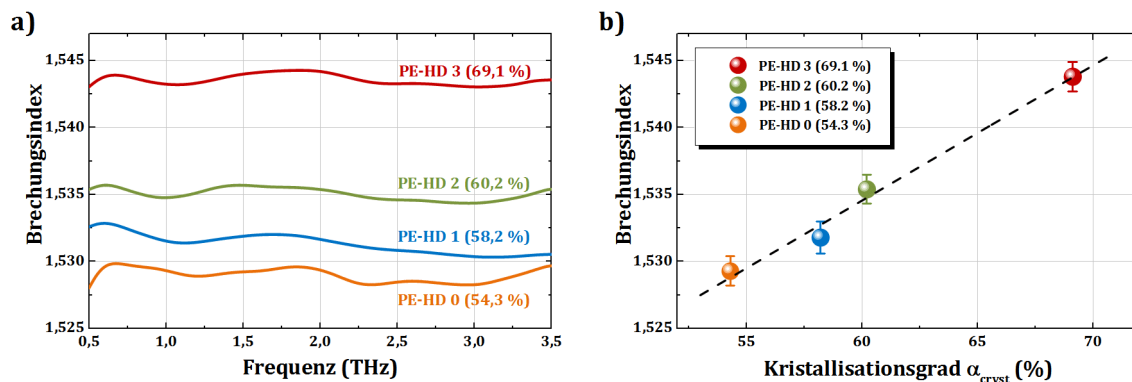


Abbildung 4.17: Frequenz aufgelöster Verlauf des Brechungsindex der PE-HD-Proben (a) und Auftragung des gemittelten Brechungsindex gegenüber dem Kristallisationsgrad mit linearem Trend (b).

Eine nähere Betrachtung der Absorptionsspektren zeigt, dass PE-HD eine Absorptionsbande bei 2,24 THz (Absorptionskoeffizient, $\alpha(f)$) bzw. bei 2,23 THz (Imaginärteil der Permittivität, $\epsilon''(f)$) besitzt. Der molekulare Ursprung dieser Absorptionsbande wird einer Vibrationsschwingung des Gitters der PE-Einheitszelle zugeschrieben, wie bereits in Kapitel 4.1 und einschlägiger Literatur diskutiert (siehe u. a. [278]). Im Vergleich zu den Spektren des Brechungsindex kann jedoch kein klarer Trend in der Höhe des Absorptionspeaks identifiziert werden. Dies steht offensichtlich im Widerspruch zu früheren Messungen an PBT [233], [279] bzw. zu den Messungen an PET in Kapitel 4.4. Der Unterschied liegt jedoch in der Morphologie und der erzielten Kristallstruktur der Proben. Die PET-Proben aus Kapitel 4.4 sind alle isotherm aus dem gleichem Grundzustand kristallisiert worden, so dass sich ähnliche Kristallstrukturen ausbilden konnten. Daher liegt dort der größte Unterschied der Proben im Kristallisationsgrad, während hier durch die unterschiedliche thermische Vorgeschichte nicht nur der Kristallisationsgrad der PE-HD Proben sich unterscheidet, sondern zusätzlich die Kristallstruktur der PE-HD Proben verschieden ist. Die Größe des

⁴ Der R^2 -Wert oder Korrelationskoeffizient liegt zwischen 0 und 1 und stellt die Güte der Korrelation dar. Ein Wert von 0 bedeutet, dass keine lineare Korrelation zwischen den Datenpunkten vorliegt, während ein Wert von 1 auf eine 100 %ige Korrelation schließen lässt. In der Praxis wird ein Wert zwischen 0,8 und 0,9 als hohe Korrelation (>0,9 als sehr hohe) der Datenpunkte angesehen [198].

Kristallisationsgrads ist jedoch unabhängig von der Struktur der Kristalle, beschreibt diese doch lediglich den Anteil der kristallinen zur amorphen Phase [75], [109]. Die Höhe der Absorptionsbanden ist von der Kristallstruktur und dem Kristallisationsgrad abhängig, während deren Lage im Frequenzspektrum offensichtlich nicht von diesen Faktoren beeinflusst wird. Aus den Messungen kann daher gefolgert werden, dass sich der Absolutwert der Absorptionsbande, unabhängig von der gewählten Darstellungsform ($\alpha(f)$ oder $\epsilon''(f)$), bei Proben, die sich neben dem Kristallisationsgrad auch in der Morphologie unterscheiden, nicht als Qualifizierungsparameter eignet. Zur besseren Analyse der Spektren eignet sich die Erfassung der kompletten Absorptionsbande, da sich neben der Höhe auch die Breite der Peaks unterscheidet [277]. Hierzu werden die Absorptionspeaks der einzelnen Proben integriert. Die Integrationsgrenzen ergeben sich durch die Wendepunkte, welche anhand der Nulldurchgänge der ersten Ableitung des Signals ermittelt werden. Eine exemplarische Darstellung des ϵ'' -Verlaufs und der Vorgehensweise der Integration ist Abbildung 4.18 a) zu entnehmen. Mit diesem mathematischen Verfahren zur Signalaufbereitung (in der Literatur oft als Signal- oder Peakintegration bezeichnet) sind die Absorptionsspektren verarbeitet worden. Die erzielten Flächeninhalte sind in Abbildung 4.18 b) gegenüber dem per DSC-Analyse ermittelten Flächeninhalt aufgetragen. Es zeigt sich, dass auch hier ein linearer Trend, analog zum Verhalten des Brechungsindex, sichtbar wird.

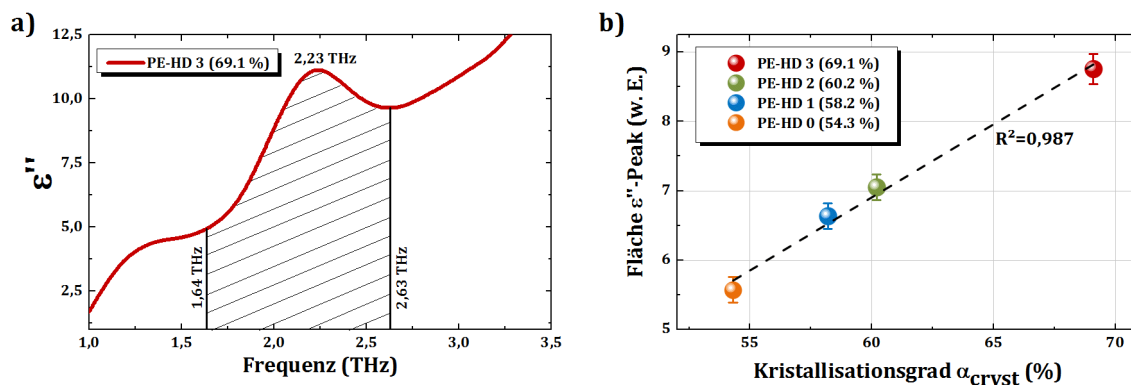


Abbildung 4.18: Beispielhafte, grafische Darstellung der Berechnung des Flächeninhalts des Peaks bei 2,23 im frequenzabhängigen Verlauf des Imaginärteils der Permittivität für PE-HD 3 (a) und lineare Korrelation der Flächeninhalte mit dem Kristallisationsgrad (b).

Der hier gezeigte Ansatz zur Quantifizierung des Kristallisationsgrads, sowohl auf Basis des Brechungsindex als auch mittels Peakintegration, ermöglicht einen Brückenschlag zwischen zerstörender thermischer Analyse und der zerstörungsfreien Methode der THz-Spektroskopie. Zur Beurteilung der Güte bei der Bestimmung des Kristallisationsgrads aus spektroskopischen Messungen im THz-Frequenzbereich ist eine handelsübliche PE-HD-Probe mit unbekanntem Kristallisationsgrad herangezogen worden. Dieser ist durch eine DSC-Messung zu 66,1 % bestimmt worden. Ausgehend von einem per THz-Spektroskopie ermittelten Brechungsindex von 1,539 und der ermittelten linearen Korrelation aus Abbildung 4.17 b) bzw. für die Peakintegration Abbildung 4.18 b) ergeben sich die in Tabelle 4.7 dargestellten Werte.

Tabelle 4.7: Ermittelte Kristallisationsgrade aus den obigen optischen Korrelationen für eine PE-HD-Blindprobe. Fehlergrenze der DSC-Messungen können nicht exakt angegeben werden, daher sind diese pauschal auf ± 2 % geschätzt worden (siehe auch [109]).

| Aus DSC-Analyse | Aus n -Korrelation | Aus ϵ'' -Korrelation |
|--|----------------------|-------------------------------|
| 66,1 % \pm 2 % | 64,7 % \pm 2,4 % | 68,3 % \pm 1,9 % |
| <i>Mittelwert: 66,5 % \pm 2,1 %</i> | | |

Die Berechnung des Kristallisationsgrads auf Basis des Brechungsindex neigt zu einer Unterschätzung, während die auf Basis der Peakintegration zu einer Überschätzung neigt. Der Mittelwert beider liefert jedoch ein äußerst verträgliches Ergebnis aus der zerstörungsfreien THz-Messung im Vergleich zur etablierten DSC-Methodik. Die THz-Spektroskopie ist daher als Verfahren zur Bestimmung des Kristallisationsgrads geeignet.

4.6 Kristallographische Untersuchungen an Poly(butylenterephthalat

In den Kapiteln 4.2 und 4.4 konnte bereits gezeigt werden, dass die aromatischen Polyester Polyethylenterephthalat (PET) und Polybutylenterephthalat (PBT) je zwei charakteristische Absorptionsbanden im Frequenzbereich zwischen 2,0 und 3,5 THz aufweisen. Diese Banden zeigen darüber hinaus eine Verknüpfung zum kristallinen Anteil des Polymers, wie in Kapitel 4.2 ausführlich diskutiert. Neben dem Kristallisationsgrad, welcher lediglich pauschalisierend den kristallinen Volumenanteil am Gesamtvolumen beschreibt, ist die Kristallstruktur von entscheidender Bedeutung, beeinflusst diese doch die mechanischen Eigenschaften des Polymers [84]. Trotz ähnlichem Kristallisationsgrad können die gebildeten Kristallstrukturen voneinander abweichen, da diese stark von den äußeren Kristallisationsbedingungen abhängen. Die thermische Behandlung, bei welcher die Kristallisation stattfindet, ist entscheidend für die spätere Kristallkonfiguration. Weiterhin beeinflusst nachträglich auf das Polymer ausgeübter Stress, wie Dehnung- und Zugbelastung, die Morphologie [125], [280], [281]. Die gängigste Methode zur Identifikation von Kristallstrukturen basiert auf einer zeitaufwändigen Röntgendiffraktometrie [75], [80]. Weit verbreitet ist die Messung der Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS, engl. Wide-angle X-ray scattering) oder der Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS, engl. Small-angle X-ray scattering). Diese Methoden zur Strukturaufklärung sind in der Vergangenheit zur Untersuchung von PBT herangezogen worden [125], [282], [283].

Der Einfluss verschiedener Kristallstrukturen auf die Schwingungsmoden und die Untersuchung des molekularen Ursprungs sind mit polarisationssensitiven, winkelaufgelöste Messungen an vier verschiedenen PBT-Proben untersucht worden. Zur Identifikation der Kristallstruktur der Proben sind diese vor den Messungen im THz-Frequenzbereich mittels WAXS- und SAXS-Messungen analysiert worden. Eine ebenfalls

durchgeführte thermische Analyse (DSC) lieferte für alle Proben einen annähernd gleichen Kristallisationsgrad um 30 %, so dass die Veränderung des transmittierten THz-Signals bei diesen Proben nicht durch Unterschiede im Kristallisationsgrad, sondern hauptsächlich durch die Kristallstruktur hervorgerufen wird.

Als Ausgangsmaterial für alle Proben ist extrudiertes, vernetztes PBT mit einem Schmelzpunkt von 220 °C verwendet worden. Die weitere Bearbeitung zur Erstellung unterschiedlicher Kristallstrukturen kann Tabelle 4.8 entnommen werden. Die Kristallstruktur der aufgelisteten Proben ist anhand einer WAXS- und SAXS-Messung unter Zuhilfenahme bereits publizierter Strukturdaten (u. a. [122]) eindeutig identifiziert worden. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie können dem Anhang D entnommen werden.

Tabelle 4.8: Klassifizierung der durch den Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaft der TU Dortmund hergestellten und charakterisierten PBT-Proben nach Kristallisationsbedingungen und nach erzielter Kristallstruktur.

| Probe | Bedingungen der Kristallisation | Erzielte Kristallstruktur |
|---------|---|---|
| PBT_Ref | Tempern bei 185 °C für 30 min. | Nicht orientierte Lamellen, α -Kristallform, [125], Referenzprobe |
| PBT_hv | Bei 250 °C verspannt auf 200 %, exponentiell abgekühlt auf Raumtemperatur unter Beibehaltung der Verspannung. | Orientierte Lamellen, α -Kristallform, [75], [125], [282] |
| PBT_sic | Schmelze in Eiswasser abgeschreckt, anschließend bei Raumtemperatur auf 270 % gezogen. | Orientierte smektische Mesophase (vorkristalline Phase) [124], [125], [284] |
| PBT_185 | PBT sic als Basis, zusätzlich bei 185 °C für 30 min getempert. | Mischung aus jeweils orientierter smektischer Mesophase und Lamellen (α -Form). Ähnlich einer Shish-Kebab-Struktur [285], [286] |

Generell hängt die Kristallisation des PBTs von den äußeren Bedingungen ab. So existieren eine α - und eine β -Kristallform, welche sich in den Gitterparametern der triklinischen Einheitszelle unterscheiden [125]. Die α -Form kann in nicht orientierter oder orientierter Form durch thermische Kristallisation hergestellt werden (PBT Ref und PBT hv), während die β -Form durch mechanische Verspannung der α -Form erzeugbar ist. Die direkte Herstellung einer β -Kristallform führt jedoch nur zu einem geringen Kristallisationsgrad [125], so dass hier ausschließlich α -Formen und deren Übergangsformen betrachtet werden. Beim Übergang zur kristallinen α -Form entsteht zunächst eine Mesophase, bevor sich Lamellenkristalle in den orientierten und somit als kristallinen Teilen anzusehenden Bereichen ausbilden können [124].

Die Periodenlänge der fibrillenartigen Strukturen dieser Mesophase beträgt 1,169 nm und ist nahe dem c-Achsgitterparameter der α -Form (1,159 nm). So wird ersichtlich, dass sich durch Tempern aus der smektischen Mesophase Lamellenkristalle der α -Form bilden können [125]. Während des Tempervorgangs, insbesondere bei Temperaturen weit unterhalb des Schmelzpunktes, entsteht jedoch eine Zwischenphase, in welcher sowohl die Lamellenstruktur der α -Kristallform als auch Teile der smektischen Mesophase vorliegen (PBT 185). Die Röntgenaufnahme der SAXS- und WAXS-Messungen dieser Mischstruktur ähnelt der einer komplexen Shish-Kebab-Struktur, wobei die „Shishs“ (Spieße, Verbindungen der Lamellenkristalle) nicht stark ausgeprägt sind, sondern durch smektische Mesophase gebildet werden [125], [285].

Einen schematischen Überblick über die hergestellten Kristallstrukturen in idealisierter Form liefert Abbildung 4.19.

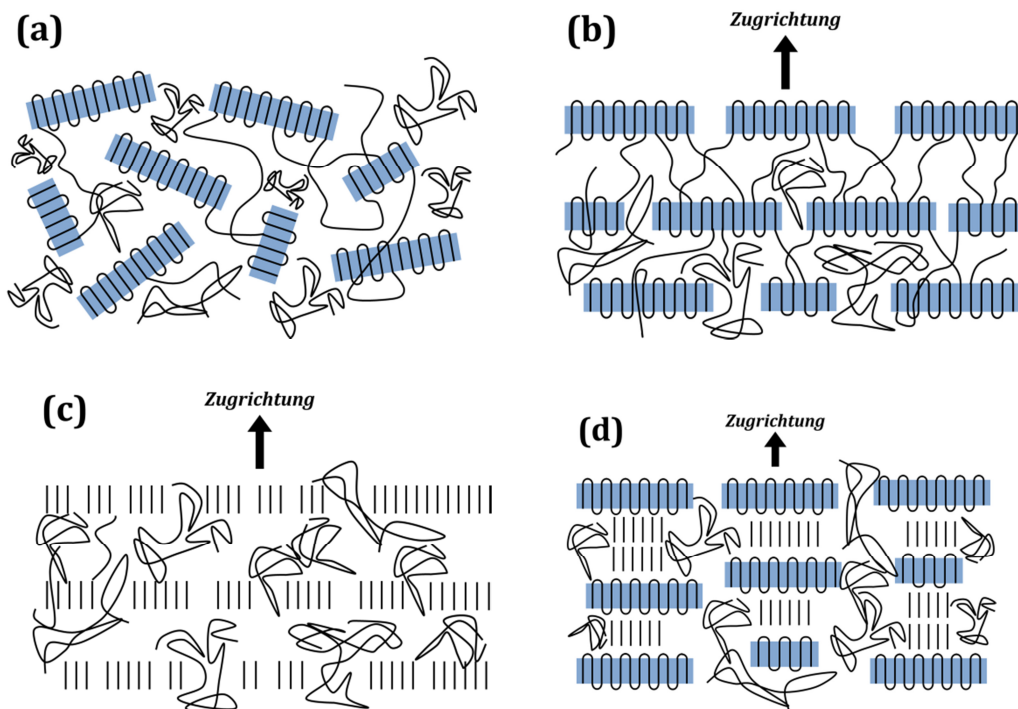


Abbildung 4.19: Idealisierte Darstellung der Kristallstrukturen. Schwarze Linien symbolisieren PBT-Kettensegmente, deren Rückgrat entlang dieser orientiert ist.

- a) PBT_ref, nicht orientierte Lamellenkristalle mit zufällig angeordneter amorpher Phase.
- b) PBT_hv, orientierte Lamellenkristalle mit amorpher Phase.
- c) PBT_sic, smektische Mesophase mit amorpher Phase.
- d) PBT_185, orientierte Lamellenkristalle, smektische Mesophase und amorphe Phase.

Der Begriff des „Shish-Kebab-Kristalls“ ist hier symbolisch zur besseren Verdeutlichung der Struktur gewählt worden. Im engeren Sinne der Definition [285] ist der untersuchte PBT-Kristall (PBT_185) kein Shish-Kebab-Kristall, da zwischen den waagrechten Lamellen keine feste senkrechte Verbindung besteht. Im Folgenden wird daher stets von einer Shish-Kebab-ähnlichen-Struktur gesprochen.

Aus experimentellen Gründen ist für die polarisationssensitiven Untersuchungen die Probe relativ zur Polarisationsrichtung der THz-Welle gedreht worden, um so mit einer

Winkelauflösung von 5° (teils geringer) je ein THz-Spektrum aufzuzeichnen. Die Orientierung der Probe und der Moleküle bzw. Lamellen relativ zur Polarisationsrichtung ist schematisch in Abbildung 4.20 dargestellt. Bei den orientierten Proben ist die Längsachse der Lamellen bei der Winkelmessung 90° parallel zur THz-Polarisationsrichtung orientiert, d. h. die Lamellen sind mit ihrer Längsachse senkrecht zur Verspannungs- bzw. Zugrichtung ausgerichtet.

Die Moleküle hingegen sind mit ihrer Längsachse (Kettenrückgrat) parallel zur Verspannungs-/Zugrichtung bzw. senkrecht zu den Lamellen orientiert, wie sich aus der Veröffentlichung zur Struktur von PBT von M. Yokouch ([125]) erschließt.

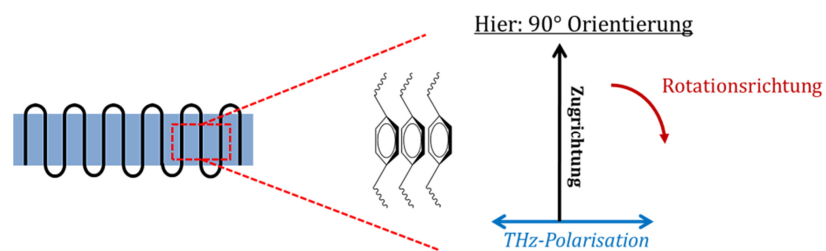


Abbildung 4.20: Darstellung der Orientierung der Probe und der Kristallstrukturen (Lamellen) sowie der Moleküle während der spektroskopischen Untersuchung.

Die so unter verschiedenen Drehwinkeln gewonnenen Absorptionsspektren sind als 3D-Graphen in Abbildung 4.21 aufgelöst. Die Referenzprobe (PBT_Ref, Abbildung 4.21 a), welche keinerlei geordnete Kristallstruktur besitzt, zeigt erwartungsgemäß bei 2,44 THz und 3,42 THz eine Absorptionsbande (siehe Kapitel 4.2).

Die Absolutwerte des Absorptionskoeffizienten bei diesen Frequenzen sind zudem für alle Winkel nahezu gleich. Die winkelaufgelösten Spektren verändern sich jedoch bei Orientierung der Lamellenkristalle (PBT_hv), wie Abbildung 4.21 b) zeigt. Der Absorptionspeak bei 2,44 THz wechselt im 90° -Zyklus zwischen Maximal- und Minimalwert; erscheint bei einer vollständigen 360° -Untersuchung der Probe bei den Winkeln 90° und 270° , während die Absorptionsbande bei 3,42 THz hierzu um je 45° versetzt ihre Maximum erreicht und unter den Winkel 45° , 135° , 225° und 315° im Spektrum sichtbar wird.

Ausgehend von der idealisierten Darstellung der Lamellenkristalle (vgl. Abbildung 4.19 b) bedeutet dies, dass bei einer Anregung durch polarisierte THz-Strahlung die Absorptionsbande bei 2,44 THz angeregt werden kann. Vorausgesetzt, die Polarisation der THz-Strahlung ist parallel zu den Lamellenkristallen und somit senkrecht zu den Kettenrückgräten der Moleküle orientiert. Bei Betrachtung des in Kapitel 4.2 vorgestellten Schwingungsmodells kann dies ein Beleg dafür sein, dass die gekoppelte torsionsartige Schwingung der Phenylgruppen („Benzolringe“) um das jeweilige Kettenrückgrat angeregt wird. Abbildung 4.22 stellt die Absolutwerte des Absorptionskoeffizienten für die kritischen Frequenzen gegenüber dem Messwinkel dar. Das Erreichen des Maximalwertes der Absorptionsbande bei 3,42 THz erscheint zyklisch um 45° versetzt zum Maximalwert des 2,44 THz Peaks. Aus Kapitel 4.2 kann die Struktur

der Moleküle und deren Anordnung im Kristall entnommen werden. Ebenfalls ersichtlich ist, dass die beiden Carbonylsauerstoffe räumlich jeweils um einen Winkel von ca. $\pm 45^\circ$ vom Kettenrückgrat versetzt sind (siehe auch [125]). Die THz-Messungen legen nahe, dass die Absorptionsbande bei 3,42 THz aus der in Kapitel 4.2 diskutierten gekoppelten Vibrationsschwingung dieser Carbonylsauerstoffatome der beiden Carboxylgruppen resultiert.

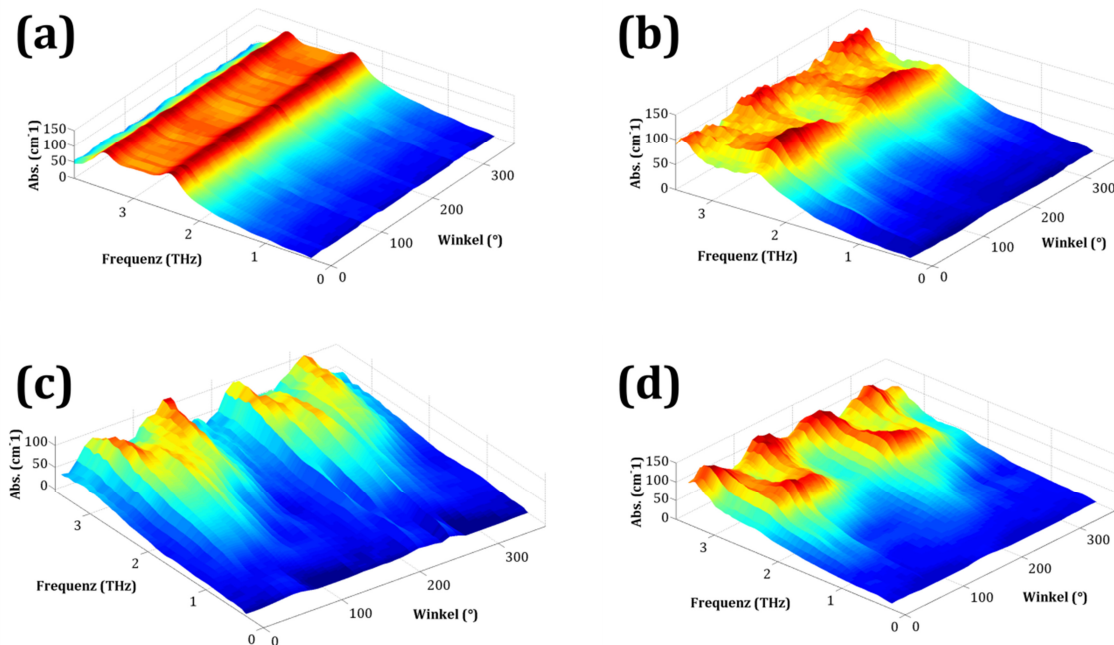


Abbildung 4.21: Winkelaufgelöste Spektren der polarisationssensitiven Messungen für PBT_Ref (a), PBT_hv (b), PBT_sic (c) und PBT_185 (d).

Die winkelaufgelösten Absorptionsspektren der PBT_sic-Probe zeigen die aus der kristallinen Phase des PBT stammenden Absorptionsbanden. Diese sind im Vergleich zur PBT_Ref- und PBT_hv-Probe weitaus schwächer und breitbandiger ausgeprägt. Im Gegensatz zu Weitwinkel-Röntgenaufnahmen (WAXS), bei welchen diese Probe vollständig röntgenamorph ist und das Streubild keine Reflexe eines Kristallgitters zeigt (siehe Anhang D), kann hingegen mit der THz-Spektroskopie eine kristallähnliche Struktur detektiert werden.

Die Aufnahme der Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) zeigt, dass die fibrillenartigen Kristallite der smektischen Mesophase nicht exakt parallel zur Zugrichtung ausgerichtet sind (siehe Anhang D). Es kann eine Desorientierung von je $\pm 5^\circ$ festgestellt werden. Die winkelaufgelöste graphische Auftragung der Absolutwerte des Absorptionskoeffizienten der Absorptionsbanden (siehe Abbildung 4.23 a) zeigen, dass das Maximum der 2,44 THz Bande aus zwei schwachen Maxima besteht, wie in Abbildung 4.23 b) verdeutlicht. Diese erscheinen bei den Winkeln $82,5^\circ$ respektive $95,0^\circ$. Die halbierte Differenz liefert so einen Winkel der Fehlorientierung der fibrillenartigen Strukturen von $\pm 6,25^\circ$.

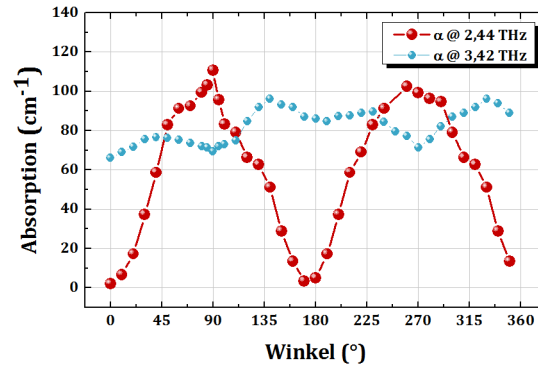


Abbildung 4.22: PBT_hv: winkelaufgelöste Absolutwerte des Absorptionskoeffizienten bei den Absorptionsbanden (siehe Kapitel 4.2).

Auch die Absorptionsbande bei 3,42 THz zeigt bei genauerer Betrachtung einen Winkelversatz. Aufgrund der weniger stark ausgeprägten Absorptionsbande ist eine Winkelbestimmung hier nicht eindeutig. Die THz-Spektroskopie, welche zur Aufnahme der Spektren automatisiert ca. 30 min benötigt, ermöglicht die Bestimmung der Orientierung der smektischen Mesophase, analog zur zeitaufwändigen, mehrstündigen SAXS-Messung.

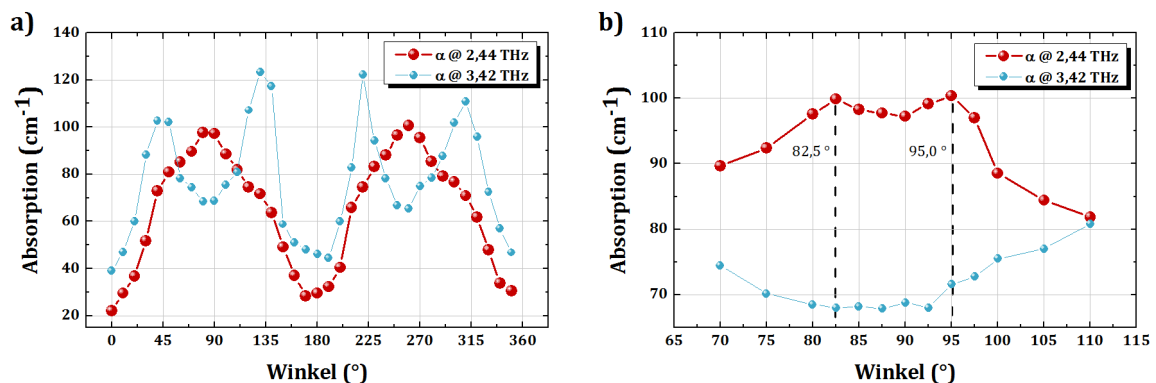


Abbildung 4.23: PBT_sic: Absolutwerte des Absorptionskoeffizienten bei den Frequenzen der Absorptionsbanden gegenüber dem Rotationswinkel mit einer Winkelauflösung von 10° (a) sowie Messdaten mit höherer Winkelauflösung (bis zu 2,5°) im Bereich um 90°.

Die komplexe Kristallstruktur der PBT_185-Probe zeigt das am schärfsten ausgeprägte Absorptionsmuster im 3D-Graph. Die Absorptionsbanden bei 2,44 THz und 3,42 THz sind sowohl im Winkel als auch in der Frequenz scharf und schmalbandig identifizierbar. Wie die Röntgenuntersuchungen darlegen, handelt es sich hierbei um eine Mischform aus smektischer Mesophase (PBT_sic) und Lamellenkristallen (PBT_hv). Beide Strukturen bilden eine Shish-Kebab-ähnliche-Struktur. Sowohl die Lamellen als auch die fibrillenartige, smektische Mesophase ist aufgrund des bei der Herstellung induzierten Zugs orientiert: Die Lamellen mit ihrer Längsachse senkrecht, die fibrillenartigen Strukturen mit ihrer Längsachse parallel zur Zugrichtung (vgl. Abbildung 4.19 d).

Die WAXS-Daten zeigen ein ausgeprägtes Reflexmuster, welches aufgrund des Vergleichs mit dem Röntgenmuster der PBT_hv-Probe, den Lamellen zugeordnet

werden kann. Die Auswertung der WAXS-Analyse lässt zudem Rückschlüsse auf die Orientierung der Lamellen zu, deren kurze Achse um ca. -15° zur Zugrichtung verkippt ist. Aus der zugehörigen SAXS-Messung, die sensitiv auf die fibrillenartige, smektische Mesophase ist, ist nicht auf eine Verkipfung dieser zu schließen.

Die Auswertung der winkelaufgelösten Absolutwerte der Absorptionsbanden in Abbildung 4.24 zeigt ein ähnliches Bild wie die der PBT_{hv} zugehörigen Werte. Die detaillierte Betrachtung in Teil b der Abbildung 4.24 stellt dar, dass der höchste Absorptionswert bei einer Messung unter $77,5^\circ$ erreicht wird. Dies ergibt eine rechnerische Desorientierung der kurzen Achse der Lamellen von $12,5^\circ$.

Offensichtlich kann die THz-Spektroskopie nicht zwischen smektischer Mesophase und Lamellenkristallen unterscheiden, da ähnliche winkelaufgelöste Verläufe der Absolutwerte für die PBT_{hv}- und PBT_{sic}-Probe resultieren und die Spektren der PBT₁₈₅-Probe keine eindeutige Unterscheidung zulassen. Bei genauerer Betrachtung wird jedoch ersichtlich, dass sich die Absolutwerte des Absorptionskoeffizienten der PBT_{sic}-Probe (smektische Mesophase) im Vergleich zu den Werten der anderen Proben signifikant unterscheiden, wie nachfolgende Tabelle verdeutlicht.

Tabelle 4.9: Vergleich der Werte des Absorptionskoeffizienten der PBT-Proben. Die Fehler liegen je bei ca. $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Die abweichenden Winkel des maximal auftreten Wertes ergeben sich aufgrund der Verkipfung der Moleküle. Zum Vergleich muss jedoch stets der maximale Wert des Absorptionskoeffizienten bei einer zur Molekülorientierung parallelen Polarisation herangezogen werden.

| | PBT _{sic} | PBT _{hv} | PBT ₁₈₅ | PBT _{Ref} |
|--------------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| α @2,44 THz | 99 cm^{-1} | 112 cm^{-1} | 118 cm^{-1} | 116 cm^{-1} |
| Winkel | 95,0° | 90,0° | 77,5° | 90,0° |

Das Auftreten der Absorptionsbanden aufgrund der Kristallinität von PBT ist unabhängig von der jeweiligen Struktur. Die Intensität der Banden lässt sich jedoch mit der Struktur, die wiederum eng mit dem Kopplungsgrad der einzelnen Moleküle untereinander verbunden ist, verknüpfen.

Moleküle in Lamellen besitzen einen geringeren Nachbar-Nachbar-Abstand als Moleküle in der smektischen Mesophase, so dass die phononenartige Ausbreitung der gekoppelten Schwingungen in den kristallinen Bereichen, insbesondere bei Lamellenkristallen, begünstigt ist. Die Intensität der Absorptionspeaks lässt daher Rückschlüsse auf den Kopplungsgrad und somit auf die Kristallstruktur zu.

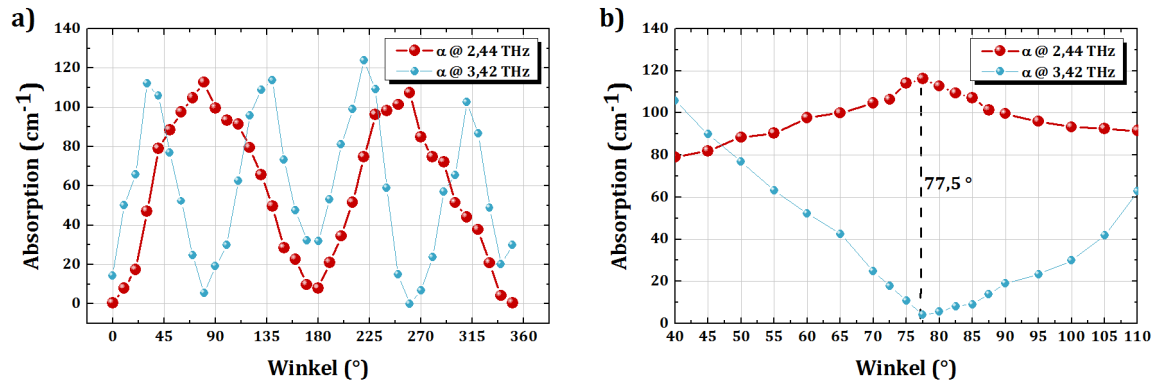


Abbildung 4.24: PBT_185: winkelaufgelöste Absolutwerte des Absorptionskoeffizienten der Absorptionsbanden mit einer 10°-Auflösung (a) und einer 2,5°-Auflösung (b).

Die dargestellten Ergebnisse an verschiedenen PBT-Kristallstrukturen verdeutlichen das Potential der THz-Spektroskopie zur Kristallstrukturaufklärung. Es können kristallographische Informationen über Polymerkristalle bei Betrachtung von polarisationssensitiven, winkelaufgelösten Messungen gewonnen werden. Hierzu ist neben der reinen Lage der Absorptionsbanden auch deren Intensität zu berücksichtigen, was ein amplitudenstabiles THz-System voraussetzt.

5. Charakterisierung von gealterten Kunststoffen

Das Verständnis von Alterungsvorgängen in polymeren Werkstoffen ist von essentieller Bedeutung für die Anwendung von Kunststoffbauteilen im industriellen und alltäglichen Umfeld. Unter dem Einfluss verschiedenster (klimatischer) Bedingungen, wie Temperatur, Feuchte, Sauerstoff und energiereicher Strahlung, verändern Polymere ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften. Die Anzahl der möglichen ablaufenden Prozesse ist neben den äußeren Bedingungen stets vom Polymertyp abhängig, so dass eine Beschreibung von allgemeingültigen Regeln stets sehr oberflächlich gefasst ist. Vielmehr muss jedes Polymer für sich betrachtet werden, um ein Verständnis über die Reaktionen und Strukturveränderungen zu erlangen. Bereits 1978 veröffentlichte B. Dolezel und C. M. Meysenburg ein umfassendes Werk, in welchem eine Vielzahl an Kunststoffen und deren spezifischen Alterungsvorgänge beschrieben [287] werden. Ehrenstein und Pongratz lieferten im Jahr 2000 ein weiteres, aktuelleres Werk [130]. Für ein tiefergehendes Verständnis der chemischen Prozesse sei auf diese Lehrbücher verwiesen.

In der heutigen Industrie stellt die Detektion von Alterungseffekten und die frühzeitige Erkennung von möglichen resultierenden Schädigungen oder Beeinträchtigungen der Funktionalität eines Kunststoffbauteils eine Herausforderung dar. Nicht zuletzt kann die Alterung von Polymeren unerwünschte, zum Teil giftige Abspaltungsprodukte (z.B. Chlor-/Fluorwasserstoff bei PVC/PVF Polymeren [288]–[290] oder ausdünstende Weichmacher [291], [292]) hervorrufen, was eine frühzeitige Detektion der Alterung erfordert.

Die etablierten Verfahren basieren auf stichprobenartiger, zerstörender Prüfung, wie Zugversuchen und thermogravimetrischen Messungen [130]. Auch konnten die Röntgenbeugung, die Photolumineszenz-Messung und die IR-Spektroskopie als mögliche zerstörungsfreie Methode zur Alterungsprüfung identifiziert werden [130], [138], [293], um insbesondere chemische Veränderungen, wie z.B. die Depolymerisation [294] und Oxidation [295] von Polymeren zu studieren.

In den nachfolgenden Kapiteln soll an ausgewählten Beispielen die thermo-(oxidative) Alterung mit der THz-Zeitbereichsspektroskopie charakterisiert werden, um deren Potential zur Alterungsdetektion in der Kunststoffanalytik aufzuzeigen. Kapitel 5.1 zeigt die spektroskopischen Untersuchungen einiger Thermoplaste, welche bei thermischer Belastung jeweils unterschiedliche Alterungsmechanismen besitzen. Im darauffolgenden Kapitel 5.2 wird auf die Unterscheidbarkeit von verschiedenen Alterungsprozessen an Duroplasten (Epoxidharzpolymeren) unter Verwendung einer Hauptkomponentenanalyse eingegangen, bevor in Kapitel 5.3 die spektroskopischen Untersuchungen zur Ausdünstung von Weichmacher aus PVC dargestellt werden.

5.1 THz-Spektroskopie an gealterten Thermoplasten

Zur Validierung des Einsatzpotentials der THz-Spektroskopie bei der Detektion von Alterungserscheinungen in polymeren Materialien sind exemplarisch vier Thermoplaste ausgewählt worden, welche unterschiedliche Alterungsverhalten aufweisen. Sowohl aufgrund der Fülle an verschiedenen Kunststoffen, als auch wegen der unterschiedlichen Prozesse während der Alterung eines jeden Polymers soll dieses Kapitel die Einsatzmöglichkeit der THz-Spektroskopie zur Ermittlung von Alterungsvorgängen an ausgewählten Beispielen aufzeigen.

Die Wahl fiel auf klassische thermoplastische Werkstoffe, die im industriellen Prozess häufig Anwendung finden. Bei den Kunststoffen handelt es sich um Standard-Kunststoffe, aber auch um Konstruktions-Kunststoffe, die teilkristallin oder amorph sind. Die genauen Materialien sowie deren kritische Temperaturen können nachfolgender Tabelle 5.1 entnommen werden. Bei allen Materialien handelt es sich um native-Proben, d. h. diese Materialien sind laut Hersteller nicht mit besonderen Additiven versetzt worden.

Tabelle 5.1: Übersicht über die verwendeten Kunststoffe und ihre spezifischen Temperaturen. (*) Daten konnten nicht den offiziellen Produktdatenblättern entnommen werden und stellen allgemeingültige Werte dar, entnommen aus den Nachschlagwerken [75], [94], [109], [242].

| Kunststoff | Hersteller | Glasübergangs- temperatur | Maximale Einsatztemperatur | Schmelz- temperatur |
|------------|-------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------|
| PE-HD | Schmidt+Bartl GmbH | -95 °C | 90 °C | 128 °C |
| PA 6.6 | Technoplast Kunststoffe | 50 bis 60 °C (*) | 90 bis 110 °C (*) | 255 °C |
| POM-C | Technoplast Kunststoffe | -80 bis -60 °C (*) | 100 °C | 168 °C |
| PVC-U | S-Polytec GmbH | 80 °C | 60 °C | amorph |

Jedes Material ist als extrudierte Plattenware mit einer Stärke von 2 mm bezogen worden. Aus dieser wurden der Prüfkörper mit dem Maße 25 x 25 mm herausgeschnitten. Diese sind über einen Zeitraum von 14 Tagen bei den Temperaturen 90 °C, 105 °C, 120 °C und 135 °C in einem Umluftofen der Firma Binder unter Frischluftzufuhr eingelagert worden. Nach den Zeitpunkten 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12 und 14 Tagen ist je eine Probe entnommen worden und unmittelbar spektroskopisch unter Stickstoffatmosphäre mit einem in Kapitel 3.2.4 beschriebenen, fasergekoppelten Spektrometer untersucht worden. Die Prüfkörper sind stets unter der gleichen Orientierung (THz-Polarisation parallel zur Extrusionsrichtung) vermessen worden, um fertigungsbedingte Ordnungszustände der Moleküle und Kristalle zu berücksichtigen. Es ist jedoch davon auszugehen, dass etwaige bei der Fertigung induzierte Orientierungen

bei Temperaturen über 90 °C aufgrund von Relaxationsbewegungen der Moleküle verschwinden ([89], [92]) und so keine Doppelbrechung mehr hervorrufen.

Jede Probe ist an fünf Positionen mit dem THz-System-A (vgl. Kapitel 3.2.4) analysiert worden. Die Messung erfolgte unter Stickstoffatmosphäre zur Vermeidung von Wasserabsorptionslinien in den Spektren. Aus den fünf aufgezeichneten Spektren ist je ein Mittelwertspektrum zur THz-Parameterberechnung gebildet worden. So fallen leichte Systemschwankungen oder eine mögliche Inhomogenität der Probe nicht ins Gewicht. Die Fehler sind aus den Standardabweichungen bzw. dem Fehler des Mittelwertes berechnet und per Gauß'scher Fehlerfortpflanzung auf die THz-Parameterbestimmung übertragen worden. Die geringen Fehlerbalken, welche erst bei Betrachtung der vierten Nachkommastelle der Werte des Brechungsindex von Relevanz ist, sind in den nachfolgenden Grafiken aufgrund der gewählten Darstellung teils nicht ersichtlich.

Die Auswertung der Spektren basiert auf den in Kapitel 3.3 vorgestellten Algorithmen. Zur Darstellung der zeitlichen Änderung des jeweiligen optischen Parameters mit der Alterungszeit sind die frequenz aufgelösten Spektren des Brechungsindex im Intervall von 0,5 bis 1,0 THz gemittelt worden.

Zusätzlich zu den spektroskopischen Messungen im THz-Frequenzbereich sind weitere Analysen an den Proben durchgeführt worden, um die Alterungsprozesse zu identifizieren. Unter anderem ist auf die in der Kunststoffanalytik weit verbreitete Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie (FTIR-Spektrometrie) zurückgegriffen worden. Diese Technologie ermöglicht es, Intensitätsspektren im Infrarotbereich aufzuzeichnen und anhand von charakteristischen Absorptionsbanden, die meist intramolekulare Streck- und Vibrations-schwingungen von Kohlenstoffverbindungen zugeordnet werden können, Aussagen über die Zusammensetzung oder chemische Veränderung des Prüfkörpers zu treffen. Ein tiefergehendes Verständnis dieser Technik zur Anwendung in den Polymerwissenschaften kann den gängigen Lehrbüchern entnommen werden (z.B. [75], [80], [296]). Einen direkten Vergleich zwischen der FTIR-Spektrometrie und der THz-Zeitbereichs-Spektrometrie zieht Han et al. [297].

Für die Messungen ist ein standardisiertes Gerät der Firma Bruker (Tensor 37) eingesetzt worden, welches sowohl Messungen in Transmissionsgeometrie als auch mit einer Diamant-ATR-Einheit (engl. attenuated total reflection, ATR) von der Oberfläche der Probe erlaubt. Pro Prüfkörper sind 128 Scans an je drei Positionen durchgeführt und zu einem Mittelwertspektrum zusammengefasst worden.

Weitere Untersuchungen sind mit der standardisierten, thermischen DSC-Analyse durchgeführt worden oder basieren auf Auswertung der Gewichts-differenz der Prüfkörper vor und nach der Alterung. Die Messung der Massendichte erfolgte an ausgewählten Proben mit einem Pyknometer [108].

5.1.1 Polyethylen (PE-HD)

Einer der am meisten eingesetzten polymeren Werkstoffe sind die Polyolefine; Polymere die aus Alkenen durch Kettenpolymerisation hergestellt werden. Einen der wichtigsten Vertreter dieser Gruppe stellt das Polyethylen dar, ein linearkettiger, teilkristalliner Kunststoff, dessen molekularer Aufbau herstellungsbedingt unterschiedliche Grade an Verzweigungen und somit an Molmasse aufweist [83], [84]. Insbesondere das Polyethylen hoher Dichte (engl. HD, high density) ist aufgrund seiner außerordentlich guten Transparenz im THz-Frequenzbereich auch für die Fertigung von quasioptischen Komponenten geeignet, wie bereits in Kapitel 4.1 und 4.5 diskutiert.

Unter thermischer Belastung im Bereich der maximalen Einsatztemperatur (vgl. Tabelle 4.1) und bei Temperaturen über dieser unterliegt PE-HD vorwiegend physikalischen Alterungsvorgängen [130]. Der Temperaturbereich von 90 °C bis 135 °C ist von besonderem Interesse, da PE-HD-Bauteile diesen Temperaturen durchaus kurzfristig ausgesetzt werden können, ohne dabei sofortige Zersetzungserscheinungen zu zeigen [130]. Die Alterungsvorgänge auf Basis einer Thermo-Oxidation sind hier sekundär, während die Nachkristallisation dominiert. Im Falle von Alterung wird dieser Vorgang auch Chemo-Kristallisation genannt: Aufgrund der hohen Temperaturen können Kettensegmente aufbrechen und zu neuen Strukturen nachkristallisieren [130], [298], [299].

In Kapitel 4.5 konnte bereits die Sensitivität der THz-Spektroskopie hinsichtlich des Kristallisationsgrads von PE-HD gezeigt werden, so dass auch zur Detektion dieses postkristallisierenden Verhaltens unter thermischer Belastung das Potential der THz-Spektroskopie ausgeschöpft werden kann. Wie Abbildung 5.1 verdeutlicht, steigt der Brechungsindex mit zunehmender Alterungsdauer bei allen Temperaturen an. Eine Veränderung der Farbe der Prüfkörper ist nicht festzustellen, weshalb keine Oxidation stattfindet. Stichprobenartige FTIR-Messungen zeigen zudem keine auftretenden Banden im Wellenzahlbereich von 1650 bis 1800 cm⁻¹. Bei einer potentiellen Oxidation würden verschiedenste Carbonyl-, Carboxyl- und Ketongruppen gebildet werden, die im IR-Spektrum zusätzliche Banden hervorrufen würden [130], [138], [300].

Festzustellen ist, dass der Brechungsindex mit zunehmender Zeit bis zu einem Sättigungsplateau ansteigt. Stichprobenartig durchgeführte thermische Analysen bestätigen, dass sich der anfängliche Kristallisationsgrad von 64 % auf rund 71 % (bei 14-tägiger Alterung, 135 °C) gesteigert hat. Bei niedrigeren Temperaturen fiel die Zunahme der Kristallinität geringer aus. Wie Kapitel 4.5 zu entnehmen ist, korreliert der gemittelte Brechungsindex mit dem Kristallisationsgrad. Über die dortigen Korrelationen kann aus den hier gezeigten Daten der Kristallisationsgrad zu jedem Alterungszeitpunkt berechnet werden. Da es sich um eine lineare Korrelation handelt, ist der Kurvenverlauf identisch. Die Nachkristallisation von PE-HD aufgrund von thermischer Alterung bei Temperaturen bis 135 °C kann gut mittels THz-Spektroskopie qualifiziert und quantifiziert werden.

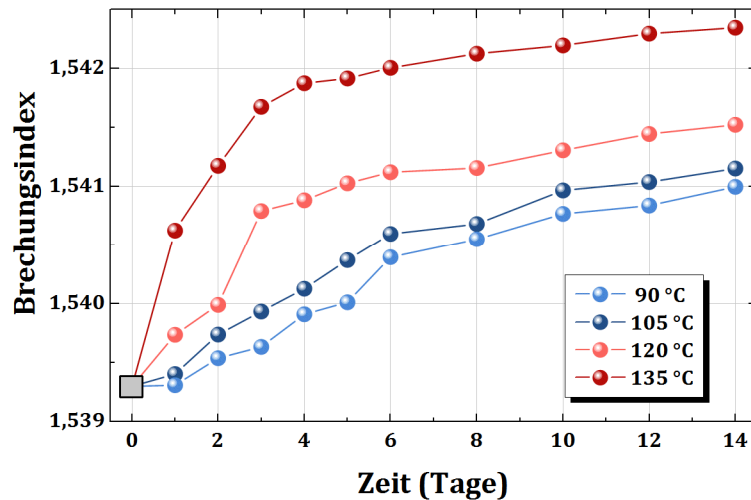


Abbildung 5.1: Zeitlicher Verlauf des gemittelten Brechungsindex von PE-HD bei verschiedenen Alterungstemperaturen. Der Fehler je Wert beträgt ca. $\pm 0,0005$.

5.1.2 Polyamid (PA 6.6)

Ein in der Industrie häufig eingesetzter Konstruktionskunststoff ist das teilkristalline Polyamid. Die zwei technisch am häufigsten verwendeten Polyamide sind PA 6 und PA 6.6, welche zwar ähnliche Eigenschaften besitzen, sich jedoch aufgrund ihres Herstellungsprozesses unterscheiden. Gemeinhin wird PA 6.6 als das Original „Nylon“ bezeichnet und ist unter diesem Namen auch weitaus bekannter [83]. Die Anwendungen von Polyamid erstrecken sich über Synthefasern für Textilien, bis hin zu abriebfesten technischen Teilen in der Automotive- oder Elektroindustrie. Zunehmend werden Polyamide auch beim Rapid-Prototyping (3D-Druck) verwendet [301].

Untersuchungen zu thermisch und thermisch-oxidativ behandelten Polyamiden existieren seit geraumer Zeit. Neben den physikalischen Alterungsvorgängen wie einer Nachvernetzung und einer Chemo-Kristallisation bei hohen Temperaturen ($>150\text{ °C}$) zeigen Polyamide bei Überschreitung der maximalen Einsatztemperatur ein ausgeprägtes Oxidationsverhalten [130], [302]–[305]. Die thermische Zersetzung unter Bildung von Säurestrukturen und flüchtigen Stoffen, wie Ammoniak, Kohlendioxid/-monoxid und Wasser, erfolgt erst bei Temperaturen um die 250 °C , so dass diese bei den hier angewandten Alterungstemperaturen von maximal 135 °C als auftretender Effekt ausgeschlossen werden kann [130], [306]. Die Oxidation von PA verläuft radikalisch als Kettenreaktion ab und verändert die mechanischen Eigenschaften, unter anderem die Farbe.

Die thermo-oxidative Alterung führt bei PA 6.6 zur Bildung verschiedenster Zwischenprodukte, wie Aldehyd- und Amingruppen sowie Ketonen und Carbonylverbindungen. Letztere besitzen im IR-Spektrum um 1730 cm^{-1} ausgeprägte Absorptionsbanden, welche mittels FTIR-Messungen detektiert werden können.

Die Bandenintensität im Bereich von 1710 bis 1760 cm^{-1} Wellenzahlen kann genutzt werden, um die Oxidation von PA zu qualifizieren und quantifizieren. Die integrierte Intensität in diesem Wellenzahlbereich wird auf die integrierte Intensität des Bereichs von 1458 bis 1468 cm^{-1} referenziert. Die Schwingungen der CH_2 -Bande im Bereich von 1458 bis 1468 cm^{-1} werden von der voranschreitenden Oxidation nicht beeinflusst und deren Intensität bleibt während des Alterungsprozesses konstant. Der so nach Gleichung (5.1) definierte Carbonylindex steigt mit zunehmender Oxidation bzw. Alterungszeit an [130], [307].

$$\text{Carbonylindex} = \frac{\int \text{Absorption } 1710 \text{ bis } 1760 \text{ cm}^{-1}}{\int \text{Absorption } 1458 \text{ bis } 1468 \text{ cm}^{-1}} \quad (5.1)$$

Die Oxidation ist limitiert durch die Sauerstoffdiffusion in das Material und tritt vorwiegend an der Oberfläche auf, so dass sich eine oxidierte Schicht von 0,1 bis 0,3 mm ausbildet [138]. Mit zunehmender Zeit nimmt zunächst nicht die Schichtdicke, sondern das Ausmaß der Oxidation in dieser Schicht zu, wodurch die Sauerstoffdiffusion in den Kern des Materials nachhaltig gemindert wird. Erst mit auftretender Rissbildung aufgrund von einsetzender Sprödigkeit des Materials kann vermehrt Sauerstoff eindringen und die Schichtdicke wächst [295]. Um dieser oberflächennahen Alterung Rechnung zu tragen, sind die spektroskopischen Untersuchungen an den PA 6.6-Proben in Reflexionsgeometrie analog zu Kapitel 4.3.2 durchgeführt worden. Die in Abbildung 5.3 dargestellten gemittelten Brechungsindizes entsprechen somit dem Brechungsindex an der Oberfläche. Messungen in Transmission zeigen jedoch ein ähnliches Bild, jedoch fallen die Änderungen im Brechungsindex geringer aus. Dieser sinkt mit zunehmender Alterungszeit, wie Abbildung 5.3 oben zeigt.

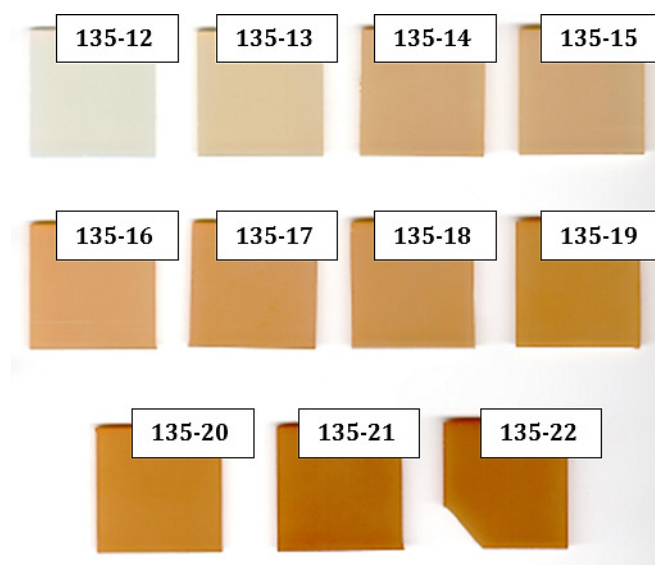


Abbildung 5.2: Fotografie der bei 135 °C thermo-oxidativ gealterten PA 6.6-Proben. Mit zunehmender Alterungszeit (zunehmende Nummerierung von 135-12 = 0 Tage bis 135-27 = 14 Tage) ist eine starke Vergilbung festzustellen.

Die auftretende Oxidation der Oberfläche der PA 6.6 Proben verdeutlicht Abbildung 5.2: Mit zunehmender Alterungsdauer steigt das Ausmaß der Vergilbung. Dieses sowie die Geschwindigkeit des Fortschreitens ist hierbei abhängig von der Alterungstemperatur. Zur Quantifizierung des Oxidationsgrads sind FTIR-Messungen durchgeführt worden und anschließend der Carbonylindex nach Gleichung (5.1) berechnet worden. Die Ergebnisse können in Abbildung 5.3 Mitte gesehen werden. Der Carbonylindex steigt mit zunehmender Zeit an, bis er in eine Sättigung übergeht. Die Bildung von Carbonylgruppen ist hierbei stark temperaturabhängig [307], so dass bei höheren Temperaturen der Index stärker und schneller anwächst.

Die direkte Verknüpfung des fallenden Brechungsindex mit der voranschreitenden Oxidation der Proben ist jedoch nicht möglich, da ein wesentlicher Sekundärprozess parallel abläuft, welcher entscheidenden Einfluss auf das THz-Signal besitzt. Polyamide, u. a. auch PA 6.6, neigen zu starker Wasserabsorption, weshalb diese Polymere im Normalzustand, d.h. ungetrockneten Zustand, gesättigt vorliegen. Das hier verwendete PA 6.6 kann bis zu 3,8 Gew.-% Wasser enthalten (Angabe in Gewichtsprozent. Die Angabe stammt aus dem Datenblatt des Herstellers) [77], [82], [84].

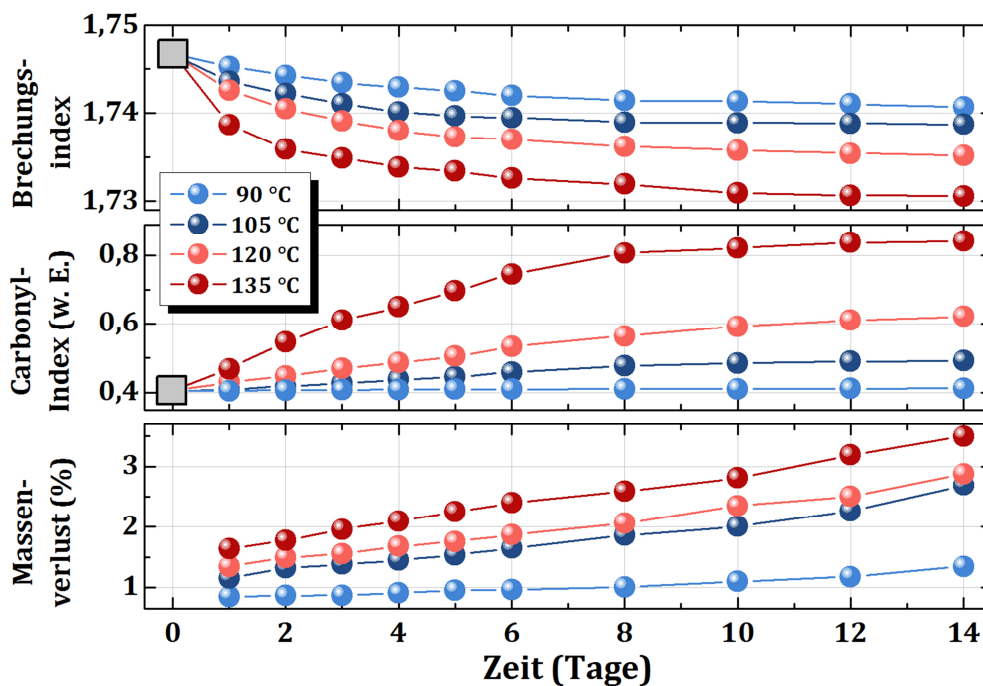


Abbildung 5.3: Darstellung der untersuchten Materialparameter bei den Alterungstemperaturen 90 °C, 105 °C, 120 °C und 135 °C für verschiedene Tage der PA 6.6 Prüfkörper. Oben: Gemittelter Brechungsindex im Bereich 0,3 bis 1,0 THz der Messung in Reflexionsgeometrie. Die Fehlerbalken sind nicht darstellbar, betragen je Wert $\pm 0,001$. Mitte: Berechneter Carbonylindex aus der Bandenintensität der Carbonylbanden im IR-Spektrum; Fehler je ca. $\pm 0,02$. Unten: Per Wägung bestimmter Massenverlust.

Bei Erhöhung der Temperatur kann dieses Wasser aus der Polymermatrix entweichen. Da die THz-Spektroskopie sensitiv auf die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes in Kunststoffbauteilen ist, wie C. Jördens bereits nachgewiesen hat [308], kann der abfallende Brechungsindex auch mit der Wasserdiffusion aus dem Material verbunden

sein. Eine direkte Trennung der Phänomene ist jedoch im untersuchten Temperaturbereich nicht möglich. Die Diffusion von Wasser begünstigt zudem die Oxidation und führt in Kombination zu einer Versprödung des Materials und schließlich zur Rissbildung [130], [302].

Dass auch bei dem hier untersuchten PA 6.6. eine Diffusion von Wasser stattfindet, kann anhand von Abbildung 5.3 unten verdeutlicht werden. Die Prüfkörper verlieren während der Alterung bis zu 3,5 Gew.-% ihrer Masse. Da die Temperaturen deutlich unterhalb der Zersetzungstemperatur von 250 °C, liegen kann eine thermische Zersetzung unter Freisetzung von Spaltprodukten nicht für den Massenverlust verantwortlich sein.

Die THz-Spektroskopie vermag nicht die Alterungsprozesse im Einzelnen aufzulösen, eignet sich jedoch auch bei Polyamiden (hier PA 6.6) zur Detektion von Veränderungen durch Alterungsvorgänge. Anhand der spektroskopischen Daten ist es möglich, Rückschlüsse auf alterungsbedingte Veränderungen zu treffen. Die thermische Oxidation kann jedoch nicht als alleiniger Effekt qualifiziert oder quantifiziert werden.

5.1.3 Polyoxymethylen

Das Polymer Polyoxymethylen (POM) existiert als Homo- oder Copolymer (siehe Kapitel 2.1). Unterschieden werden die Typen durch einen Namenszusatz. Hierbei steht der Zusatz „POM-C“ für Copolymer, während „POM-H“ für Homopolymer angefügt wird.

Hinsichtlich des Alterungsverhaltens nehmen Homo- und Copolymer aus POM eine spezielle Stellung unter den Thermoplasten ein, da sie bereits bei niedrigen Temperaturen Abbaureaktionen zeigen [130], [294], [309]. Insbesondere bei längerer thermischer Belastung bei Temperaturen ab 110 °C treten Depolymerisationseffekte und thermisch-oxidativ bedingte Abbaureaktionen ein. Diese spiegeln sich in einer signifikanten Gewichtsänderung des Polymers wieder [94], [130], [309]. Hierbei unterscheidet sich die Abbaureaktion des POM Homopolymers von der des Copolymers. Unabhängig vom POM-Typ führt zunächst der thermisch-oxidative Abbau zur Bildung von instabilen Endgruppen, die eine Depolymerisation unter Formaldehydbildung initiieren. Im Falle des Homopolymers (POM-H) erfolgt ein vollständiger Zerfall des Polymers, während die Depolymerisation im Fall des Copolymers lediglich bis zur nächsten Comonomereinheit (meist Polyethylen) voranschreitet und dann abbricht [130]. Aus diesem Grund wird im industriellen Einsatz vermehrt auf das Copolymer (POM-C) zurückgegriffen. Darüber hinaus existieren viele Varianten des POM-C, welches durch Zusatzstoffe thermisch stabilisiert ist [94]. Die Hauptreaktion der Depolymerisierung kann Abbildung 5.4 entnommen werden. Einen ausführlichen Überblick über die komplexen Reaktionsmechanismen und Sekundärreaktionen liefert Y. Duan in [294].

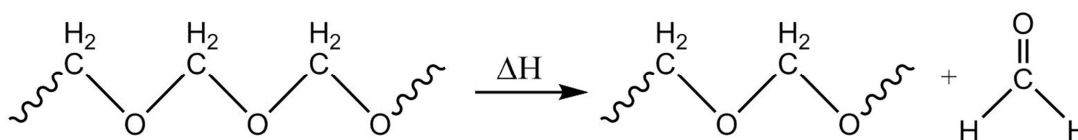


Abbildung 5.4: Vereinfachte Darstellung des Vorgangs der Depolymerisation von POM.

Eine frühzeitige Detektion des Alterungsvorgangs ist von essentieller Bedeutung, da bei Temperaturen von 110 bis 150 °C die Depolymerisation und ihre nachgelagerten Reaktionen (Abspaltung von Formaldehyd und Kohlenstoffmonoxid) sich nicht unmittelbar in einer Farbänderung des POM-Bauteils äußern [130], [310], [311].

Ein wichtiges Indiz für die voranschreitende Depolymerisation ist der merkliche Massenverlust der Prüfkörper. Dieser kann hier nicht wie bei Polyamiden (siehe Kapitel 5.1.2) dem Wasserverlust zugeschrieben werden, da POM lediglich eine Wasseraufnahme von weniger 0,1 Gew.-% besitzt [94]. In Studien wird dieser mit Hilfe von thermo-gravimetrischen Untersuchungen [294] oder Wägungen der Prüfkörper [310] bei Temperaturen bis 200 °C auf bis zu 4,0 Gew.-% bestimmt. Für die in dieser Arbeit untersuchten POM-C Prüfkörper erfolgt die Bestimmung des Gewichtsverlusts ebenfalls über die Wägung der Proben vor und nach der Alterung.

Abbildung 5.5 zeigt sowohl den gemittelten Brechungsindex (a) im THz-Frequenzbereich als auch die prozentuale Massenabnahme (b). Der Brechungsindex sinkt mit zunehmender Alterungszeit, während die Massenabnahme zunimmt. Dieser korrespondiert zeitlich mit dem Erreichen des maximalen Gewichtsverlusts. Aus Gründen der Skalierung ist auf die Darstellung von Fehlerbalken verzichtet worden. Diese liegen für den Brechungsindex bei je etwa $\pm 0,001$ und beim Masseverlust bei ca. $\pm 0,15$ %. Innerhalb dieses Fehlers können die Prüfkörper der Tage 10 bis 14 einer Temperatur mittels THz-Spektroskopie nicht mehr unterschieden werden, da hier die Änderungen zu gering ausfallen (vierte Nachkommastelle). Auch eine zeitliche Auflösung der ersten Tage für niedrige Temperaturen (90 °C und 105 °C) ist im Rahmen dieser Fehler nicht möglich. Im Gesamtkontext ermöglicht die THz-Spektroskopie bei Betrachtung eines größeren Zeitintervalls der Alterung jedoch die zuverlässige Identifikation von POM-Proben, bei welchen die Depolymerisation stattgefunden hat.

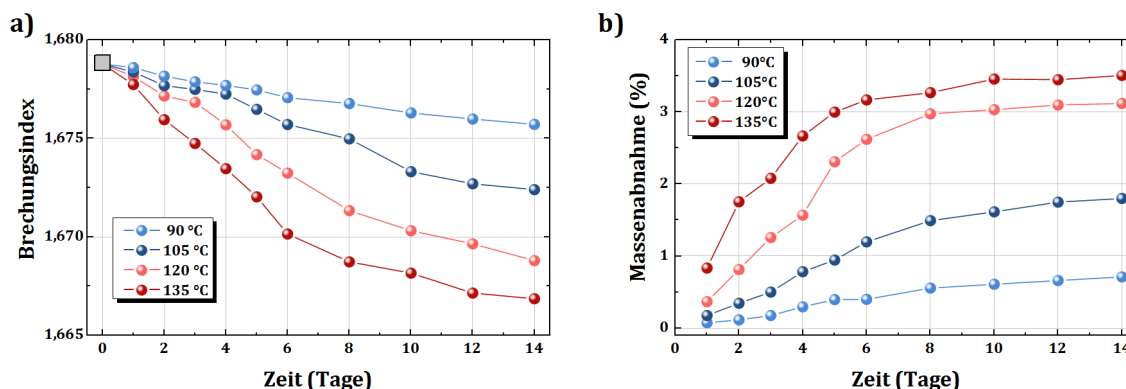


Abbildung 5.5: Gemittelter Brechungsindex im THz-Frequenzbereich (a), sowie Massenabnahme (b) der POM-C-Prüfkörper.

5.1.4 Polyvinylchlorid

Polyvinylchlorid (PVC) ist einer der industriell meist nachgefragten Kunststoffe, steigt die jährliche Jahresproduktion doch kontinuierlich an [312]. Im Bereich der Rohr-, Profil- und Schlauchproduktion besteht großer Bedarf an PVC. Aufgrund der Verarbeitung der PVC-Erzeugnisse im Baugewerbe werden hinsichtlich der Witterungsbeständigkeit hohe Anforderungen gestellt, so dass eine frühzeitige Erkennung von Alterungserscheinungen von entscheidender Bedeutung ist. Besonders wenn PVC-Bauteile in sicherheitskritischen Bereichen verbaut werden, muss die mechanische Stabilität oder die Transparenz des Materials trotz Witterungs- und Umwelteinflüssen erhalten bleiben [130], [135].

Im heutigen Gebrauch existieren zwei Grundvarianten von PVC: Weichmacherfreies (engl. unplasticized) „PVC-U“ und weichmacherhaltiges (engl. plasticized) „PVC-P“. Ersteres wird vorwiegend in der Schlauchextrusion eingesetzt bzw. findet Anwendung beim Einsatz von flexiblen und biegsamen Bauteilen. Die weichmacherfreie PVC-Variante ist als Konstruktionswerkstoff von Profilen und Rohren beliebt [94].

Die Alterungsmechanismen der beiden PVC-Varianten bei thermischer Belastung unterscheiden sich erheblich. Weichmacherhaltiges PVC zeigt bereits bei Temperaturen um die 90 °C ein Ausdünsten des teils giftigen Weichmachers, während weichmacherfreies Hart-PVC (PVC-U) bei Temperaturen ab 100 °C Zersetzungserscheinungen in Form der Dechlorierung mit einer einhergehenden Trübung und Schwärzung des Materials aufweist. In diesem Kapitel soll nur das weichmacherfreie PVC-U betrachtet werden. Die Bestimmung des Weichmachertyps und dessen Ausdünstung bei thermischer Belastung erfolgt ausgiebig in Kapitel 5.3.

Die chemischen Vorgänge während der thermo-oxidativen Alterung bei Temperaturen über 100 °C können vereinfachend in zwei nacheinander ablaufenden Reaktionen beschrieben werden (vgl. Abbildung 5.6). Durch die induzierte thermische Energie setzt zunächst der Vorgang der Dechlorierung ein. Das dabei vom PVC abgespaltene Chlor reagiert mit dem in der Atmosphäre vorhandenen Wasserstoff zu Chlorwasserstoffgas (HCl-Gas) und tritt aus dem Material aus (Abbildung 5.6 (1), vgl. [130], [290], [313]). Die zurückbleibenden Kettensegmente, die Polyene, können bei ausreichend hoher Konzentration mit Luftsauerstoff radikalisch reagieren. Die zuvor gebildete Doppelbindung bricht auf und steht dem Sauerstoff als Reaktionspartner für eine Oxidation zur Verfügung (Abbildung 5.6 (2), vgl. [130], [314], [315]). Eine Folge dieser Oxidation ist eine intensive Braun- bis Schwarzfärbung des Materials. Der Zeitpunkt des Eintritts der Färbung ist temperaturabhängig. Abbildung 5.7 zeigt exemplarisch die Prüfkörper, welche bei 135 °C gealtert wurden. Bereits nach einem Tag ist ein Glanz- und Transparenzverlust sichtbar. Nach zwei Tagen zeigen sich die ersten gelblichen Trübungserscheinungen, bevor ab sechs Tagen eine Schwärzung auftritt.

Neben der Oxidation der Polyene neigen diese bei hohen Temperaturen ($>150\text{ °C}$) zu einer Vernetzungsreaktion (engl. crosslinking) [130], [316], [317]. Da die

Alterungstemperatur hier nur maximal 135 °C beträgt, ist die Oxidation der vorherrschende Effekt. Für eine detaillierte Beschreibung der auftretenden Phänomene sei der Verweis auf [130], [290], [318] gegeben. Nagy beschreibt die einzelnen chemischen Reaktionen und deren Wechselwirkungen untereinander [314]–[316]. Die bei dieser Betrachtung vernachlässigten und nur zu einem äußerst geringen Teil auftretenden Sekundärreaktionen können bei T. Kelen [319] und R. Benavides [317] studiert werden.

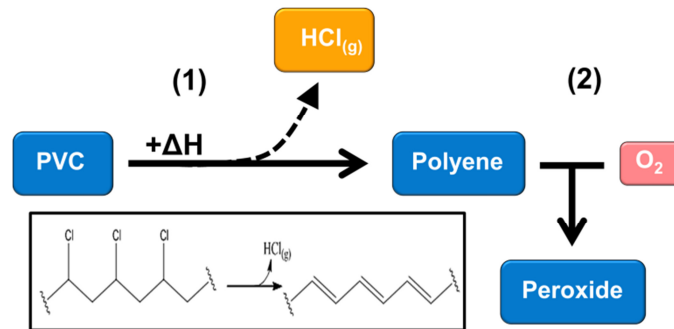


Abbildung 5.6: Mechanismus der Alterung von weichmacherfreiem PVC. Die während der Dechlorierung gebildeten Polyene (1) oxidieren unter Einwirkung von Luftsauerstoff zu Peroxiden (2) und eine intensive Braun- bis Schwarzfärbung tritt auf.

In früheren Untersuchungen ist oftmals der Gelb-Index (engl. yellow index, YI) zur Validierung der Dechlorierung verwendet worden. Neuere Studien zeigen jedoch, dass dieser Index nicht im Zusammenhang mit der Dechlorierung steht [317]. Darüber hinaus zeigt auch der Carbonylindex, angewandt in Kapitel 5.1.2, keinen direkten Bezug zur Oxidation der gebildeten Polyene (es werden keine Carbonylgruppen gebildet), so dass auch dieser Index die Zersetzung des PVCs nicht in Gänze beschreiben kann [290], [317].

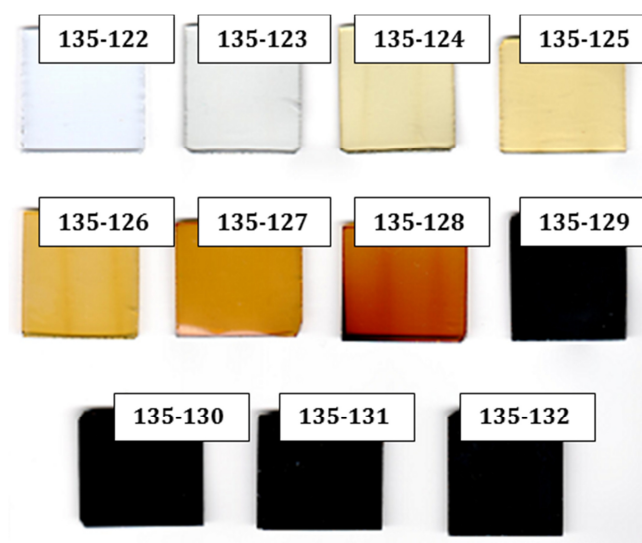


Abbildung 5.7: Fotografie der bei 135 °C gealterten PVC-U Proben. Zunächst ist eine deutliche Vergilbung mit zunehmender Alterungsdauer (zunehmende Nummerierung von 135-122 = 0 Tage bis 135-132 = 14 Tage) zu detektieren, bevor die Proben sich schwarz verfärben.

Die spektroskopischen Messungen im THz-Frequenzbereich zeigen im Vergleich zu den Ergebnissen der vorigen Kapitel zunächst ein ungewöhnliches Bild. Abbildung 5.8 stellt die Veränderung des gemittelten Brechungsindex mit zunehmender Alterungszeit dar. Bereits ab etwa 100 °C zeigt PVC Zersetzungserscheinungen [130], weshalb eine zusätzliche Probenserie bei 75 °C angefertigt wurde, um auch das Verhalten bei niedrigen Temperaturen mit der THz-Spektroskopie validieren zu können.

Das Verhalten des Brechungsindex für die Probenserien unter 100 °C (siehe Abbildung 5.8 a) zeigt einen stetig ansteigenden Verlauf in den ersten Tagen der Alterung, bis sich dieser auf einem Niveau stabilisiert. Dieses Verhalten kann mit einer Relaxation und anschließender Ordnung der polaren PVC-Moleküle verknüpft werden. Die bereitgestellte thermische Energie verhilft den Molekülen einen energetisch günstigeren Ordnungszustand einzunehmen. Aufgrund der Polarität des PVC-Moleküls neigen diese zur Bildung einer Nahordnung bei genügend bereitgestellter Energie [122], [320]. Die Werte der Elektronegativität nach der Muliken-Skala ergeben, dass das Chlor-Atom einen Elektronegativitätswert von 3,54 eV aufweist, während Kohlenstoff einen Wert von 2,67 eV besitzt. Es resultiert eine Differenz von 0,87 eV. Diese genügt, um eine kristallähnliche, räumlich dichtgepackte Ordnung zu erzeugen [321]. Die Anordnung kann jedoch nicht als kristalliner Bereich des Moleküls aufgefasst werden, wie sie in klassischen teilkristallinen Polymeren existiert, sondern muss vielmehr als ein Bereich hoher Ordnung mit schwachen Wechselwirkungen der Moleküle untereinander verstanden werden. Das Molekülgefüge verdichtet sich, wie auch Messungen der Massendichte belegen: Die anfänglich bestimmte Dichte von $1,426 \pm 0,002 \text{ g/m}^3$ (nicht gealtert) steigt auf $1,435 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3$ an. Dieses Phänomen konnte bereits von Rybníkář bei der isothermen Behandlung von PVC beobachtet werden [320].

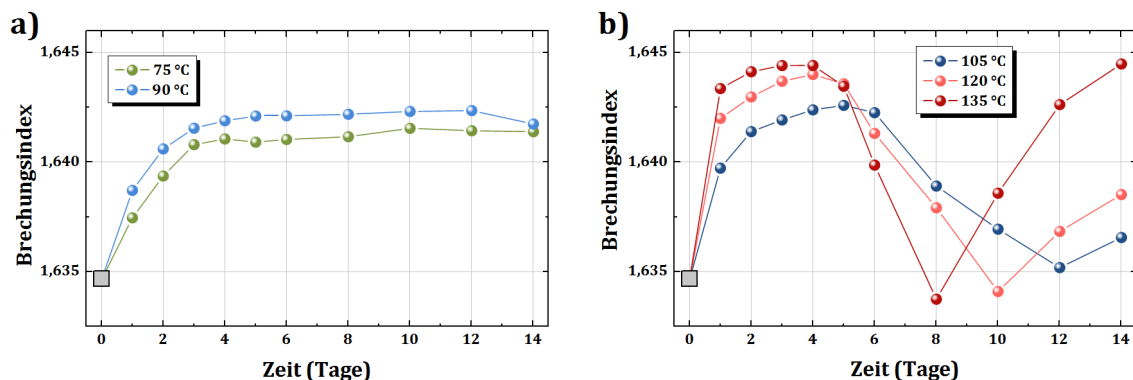


Abbildung 5.8: Zeitlicher Verlauf des gemittelten Brechungsindex für niedrige (a) und hohe (b) Alterungstemperaturen der weichmacherfreien PVC-U-Proben.

Bei der Betrachtung der PVC-Prüfkörper, gealtert bei höheren Temperaturen (Abbildung 5.8 b), ist diese Verdichtung ebenfalls zu beobachten. Sowohl in der gemessenen Massendichte als auch im Verlauf des Brechungsindex, welcher über die Clausius-Mossotti-Gleichung (siehe Kapitel 3.1, ab Seite 30) mit der Massendichte verknüpft ist, kann dies bestätigt werden. Im weiteren Verlauf sinken der Brechungsindex sowie die stichprobenartig bestimmte Massendichte auf einen

Tiefpunkt ab. Die Massendichte beträgt hier im Falle einer 10-tägigen Alterung bei 120 °C bzw. bei 8-tägiger Alterung bei 135 °C, nur noch rund $1,421 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$. Ausgehend von dem zweistufigen Modell der Alterung in Abbildung 5.6 ist dieses Verhalten womöglich mit der Dechlorierung erklärbar, bei welcher Chlorionen abgespalten werden und einhergehend die Nahordnung der PVC-Moleküle aufgebrochen wird. Folglich wäre der erneute Anstieg des Brechungsindex der Oxidation der Polyene zuzuordnen. Im Allgemeinen könne sich Peroxide bei ausreichender Relaxationszeit und bereitgestellter Energie zu einer kristallähnlichen Struktur anordnen [322]. Diese durch die Peroxide gebildete vernetzte, pseudo-kristalline Struktur kann eine mögliche Erklärung für den Anstieg des Brechungsindex sein.

Die Terahertz-Zeitbereichsspektroskopie ermöglicht es, einen Überblick über die Vorgänge der Zersetzung von PVC zu gewinnen und anhand des Brechungsindex das Voranschreiten der Zersetzung und der einzelnen Reaktionsschritte zu beobachten.

5.2 Alterung von Epoxidharzpolymeren

Eine bisher noch nicht betrachtete Polymerklasse stellen die Epoxidharzpolymere dar, handelt es sich doch nicht um Thermoplaste sondern um Duroplaste. Sie unterscheiden sich aufgrund ihres molekularen Aufbaus wie auch ihrer Eigenschaften von den bisher betrachteten Thermoplasten, wie in Kapitel 2.1 erläutert. Epoxidharze werden heutzutage unter anderem als Basis von Konstruktionsklebstoffen verwendet [90], [96]. Das Studium des Alterungsverhaltens von Klebungen mit der THz-Zeitbereichsspektroskopie und deren frühzeitige Detektion steht im Fokus aktueller Forschungsprojekte, wie zum Beispiel dem IGF-Vorhaben der Philipps-Universität Marburg in Kooperation mit der Universität Kassel: Einsatz der THz-Sensorik zur Bestimmung der Alterung von Klebverbunden („T-Age“, Nr. 18.824 N, DVS-Nr. 08.105).

Im Jahre 2015 konnte T. Probst die Aushärtung von Zweikomponenten-Klebstoffen mit der THz-Spektroskopie nachverfolgen [98], während der Autor dieser Arbeit selbst 2013 und 2016 Veröffentlichungen auf dem Gebiet der zerstörungsfreien Analyse der Härtingsreaktion mittels THz-Spektroskopie publizierte [97], [99].

Im Gegensatz zu den Untersuchungen des rein thermischen Alterungsverhaltens von Thermoplasten steht in diesem Kapitel die Untersuchung von verschiedenen Alterungsprozessen im Vordergrund. Hierzu sind Proben von reinem Epoxidharzklebstoff (Polytec EP601-T) in Kooperation mit Mitarbeitern des Fachgebiets für Trennende und Fügende Fertigungsverfahren der Universität Kassel, angefertigt worden und für drei Tage an Luft vollständig ausgehärtet worden. Im Anschluss sind je drei Prüfkörper der Maße $25 \times 25 \times 3 \text{ mm}^3$ für sieben Tage mit UV-Strahlung (70 mW/cm^2) bestrahlt worden, im Ofen bei 100 °C oder in destilliertem Wasser gelagert worden. Drei Referenzproben sind unter Ausschluss von (Sonnen-)Licht im Exsikkator bei Raumtemperatur eingelagert worden und stellen die Gruppe der nicht

gealterten Prüfkörper dar. Die spektroskopischen Messungen und Auswertungen erfolgten analog zu den Analysen der Thermoplaste.

Generell bewirkt die unterschiedliche Behandlung der Proben ein verändertes Alterungsverhalten. Die UV-Bestrahlung sorgt im Allgemeinen für eine beschleunigte Oxidation mit einhergehender Zersetzung der Epoxidpolymere, während die thermische Behandlung zunächst zu einer verstärkten Vernetzung des Polymernetzwerks führt und schließlich in einem thermischen Abbau des Polymers resultiert. Die Einlagerung in Wasser bewirkt ein Aufweichen des Polymernetzwerks durch die Diffusion von Wassermolekülen in das Innere des Polymernetzwerks. Die vielfältigen Alterungsmechanismen können in dieser Abhandlung nicht vollständig erfasst werden, es sei daher auf die Fachliteratur verwiesen [90], [96], [130].

Die Auswertung der Absorptionskoeffizienten ergab, mit Ausnahme der in Wasser eingelagerten Proben, keine signifikante Veränderung. Die frequenzabhängigen Spektren des Brechungsindex zeigten jedoch auch bei den gealterten Epoxidpolymeren eine Veränderung im Vergleich zu denen der nicht gealterten Proben, was für je eine Probe in Abbildung 5.9 gezeigt ist. Die thermisch behandelten sowie die in Wasser eingelagerten Proben zeigen einen zur nicht gealterten Probe vergleichsweise erhöhten Brechungsindex rund 1,67 respektive 1,72, während die UV bestrahlte Probe einen verminderten Brechungsindex von 1,40 aufweist. Aufgrund der Skalierung in Abbildung 5.9 ist auf das Einzeichnen von Fehlerbalken verzichtet worden. Diese liegen aufgrund der starken Inhomogenität der Proben bei etwa 1,5 %. Jede Probe wurde an fünf unmittelbar benachbarten Positionen vermessen. Aus den einzelnen Spektren wurde dann ein Mittelwertspektrum mit Varianz (=Fehler) gebildet.

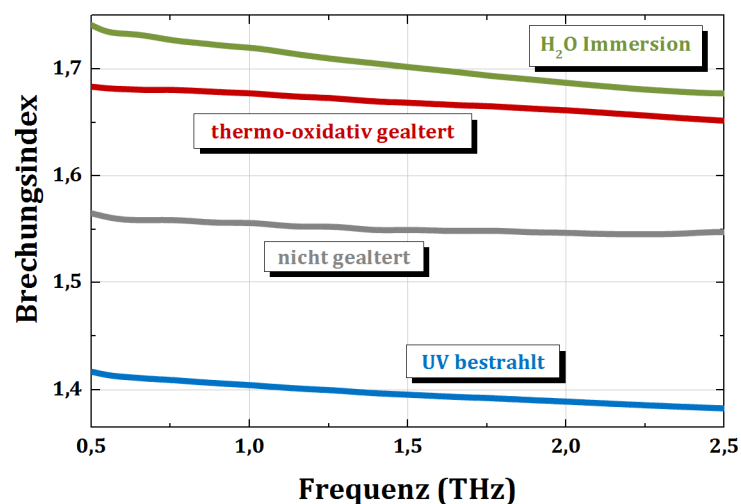


Abbildung 5.9: Frequenzabhängiger Verlauf des Brechungsindex der Epoxidpolymerproben. Hier beispielhaft von je einem Prüfkörper, welcher der künstlichen Alterung unterlag.

Neben der Unterscheidung der Messungen ist die Reproduzierbarkeit und die im industriellen Prozess schnelle sowie eindeutige Identifikation des Alterungsmechanismus von Interesse. Ein schnelles Kriterium zur Entscheidung ob das

Epoxidharz (Klebung) gealtert ist oder nicht wird benötigt. Hierzu bietet sich die Verwendung des mathematischen Verfahrens der Hauptkomponentenanalyse an. Oftmals wird auch im deutschsprachigen Raum die vom englischen Wort stammende Abkürzung PCA (principle component analysis) verwendet. Dieses Verfahren beruht auf dem Prinzip des Eigenwertproblems einer Matrix. Mit den berechneten Eigenwerten ist können die Spektren in ein neues Koordinatensystem überführt werden, deren Basis die Eigenvektoren (Hauptkomponenten, engl. principle component) bilden. Durch diese Transformation können die Spektren anhand ihrer ersten zwei Hauptkomponenten dargestellt werden. Die kompletten Spektren des frequenzabhängigen Brechungsindex mit einer Vielzahl an Datenpunkten werden so auf wenige neue Koordinaten (sogenannte Scores) reduziert.

Der „Score-Plot“, die Darstellung der Spektren in der neuen Basis, ermöglicht es, die Spektren miteinander zu vergleichen: Ähnliche Spektren besitzen ähnliche Score-Werte. Die so hinsichtlich ihrer Varianz leichter vergleichbaren Spektren können in Cluster gruppiert werden. Ähnliche Spektren mit ähnlichen Score-Werten werden je zu einem Cluster gruppiert. Eine solche Gruppierung erleichtert die Identifizierung der Spektren unbekannter Proben und erlaubt Rückschlüsse auf den angewandten Alterungsprozess.

Diese Art der Spektrenaufbereitung wird insbesondere im Bereich der IR-Spektroskopie angewandt. Hierfür bestehen umfangreiche Toolboxes für die gängigen Analysesoftware wie *Matlab®* oder *Origin®* auf die auch zur Auswertung dieser Daten zurückgegriffen wurde. Ein besseres Verständnis der mathematischen Grundlagen einer Hauptkomponentenanalyse sowie die generellen Möglichkeiten der Anwendung in der Spektroskopie liefert z. B. das Lehrbuch von W. Kessler [323].

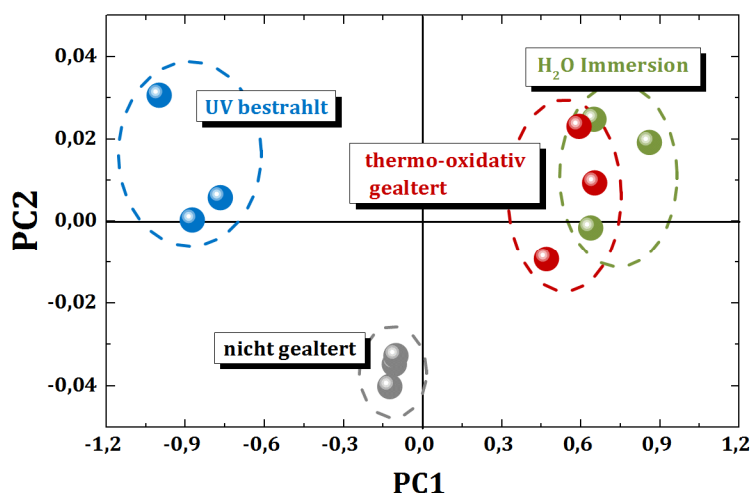


Abbildung 5.10: Score-Plot auf Basis der frequenzabhängigen Spektren des Brechungsindex der zwölf untersuchten Prüfkörper. Zusätzlich sind den Alterungsmethoden entsprechende Cluster definiert worden.

Die Ergebnisse der PCA sind in Abbildung 5.10 graphisch aufbereitet. Die Spektren der nicht gealterten Proben liegen im Score-Plot nahe beieinander. Die Varianz dieser

untereinander ist sehr gering, entsprechend ist das definierte Cluster im 3. Quadranten klein (schwarzes Oval in Abbildung 5.10).

Die UV-bestrahlten Proben ergeben Score-Werte im zweiten Quadranten (blaues Cluster). Die thermisch behandelten aber auch die in Wasser eingelagerten Proben zeigen vorwiegend Werte im ersten Quadranten, deren Cluster (rot bzw. grün) ineinander übergehen.

Eine Vorhersage, ob ein untersuchtes Epoxidharzpolymer diesen Typs gealtert ist, kann unter Berücksichtigung sämtlicher Fehlerintervalle, mit knapp 98 %iger Sicherheit getätigt werden. Die Unterscheidung, welcher Alterungsmechanismus zu Grunde liegt, ist zwischen nicht gealtert und thermisch behandelt bzw. in Wasserimmersion möglich. Die Unterscheidung zwischen Wasserimmersion und thermischer Alterung ist nicht möglich, da die Veränderung in den Spektren je einen Anstieg des Brechungsindex um einen ähnlichen Faktor verursacht.

Für industrielle Anwendungen ist jedoch die generelle Unterscheidbarkeit zwischen gealterten und nicht gealterten Klebungen von Interesse, um eine Aussage über die Funktionalität des Bauteils geben zu können. Dies erlaubt die Analyse der THz-Spektren.

5.3 Thermische Alterung von weichmacherhaltigem PVC

Ein großes Interesse der kunststoffverarbeitenden Industrie liegt in dem Polymer Polyvinylchlorid [135], [312]. Neben dem bereits in Kapitel 5.1.4 diskutierten Hart-PVC wird PVC heutzutage meist mit einer Vielzahl von Zusatzstoffen versetzt, um die mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften zu verändern und an die jeweiligen Einsatzbedingungen anzupassen. PVC wird häufig bei der Herstellung von Rohren und Schläuchen verwendet. Während bei der Rohrextrusion auf die Festigkeit von PVC gesetzt wird, ist bei der Produktion von Schläuchen insbesondere die Flexibilität entscheidend. Daher eignet sich das in Kapitel 5.1.4 untersuchte Hart-PVC (PVC-U) nicht zur Schlauchherstellung, vielmehr wird auf weichmacherhaltiges (engl. plastiziert) PVC zurückgegriffen. Wie bereits in den Grundlagen in Kapitel 2.2 erläutert existiert eine Vielzahl verschiedener Weichmachertypen, die auf unterschiedliche Art und Weise für die resultierende Elastizität des Materials verantwortlich sind. Neben der Materialzersetzung rückt die Bestimmung der Alterung von weichmacherhaltigen Materialien immens in den Fokus der Wissenschaft aber auch der Gesundheitsbehörden: Bei thermischer Dauerbelastung zeigen weichmacherhaltige Materialien neben den materialtypischen Alterungsprozessen zusätzlich Diffusionsprozesse der größtenteils physikalisch gebundenen Weichmachermoleküle. Bei Überbelastung dunsten die teils gesundheitsschädlichen und in Krebs-Verdacht stehenden Weichmacher aus dem Material aus [136], [324]. Prominentestes Beispiel sind die inzwischen, weltweit stark regulierten Weichmacher auf Bisphenol-Basis [325], deren Abbaureaktionen nicht nur den Menschen sondern auch die Flora und Fauna von Gewässern und Ozeanen beeinträchtigen [326].

Ziel der Untersuchung ist es, den Weichmachergehalt eines Kunststoffbauteils, hier PVC, zu bestimmen, auch nach thermischer Belastung, um ein mögliches Ausdunsten der Weichmacherkomponenten frühzeitig zu erkennen. Neben den gesundheitlichen Aspekten führt eine Freisetzung des Weichmachers auch zur Materialermüdung, d. h. die ursprüngliche Flexibilität ist nicht mehr gewährleistet. Neben der zerstörenden Analytik ist es derzeit schwer, zerstörungsfreie Verfahren zur Bestimmung des Weichmachergehalts und ggf. zur Identifikation von Weichmachertypen zu finden [292].

In den folgenden Kapiteln soll das Potential der THz-Spektroskopie zur Identifikation und zur Gehaltsbestimmung von Weichmachern validiert werden: Zunächst soll PVC, additiviert mit zwei unterschiedlichen Weichmachertypen (DINP, ELATUR) verschiedener Konzentrationen, mittels THz-Spektroskopie charakterisiert werden, bevor ein Kriterium zur Unterscheidung erarbeitet wird. Abschließend wird thermisch behandeltes weichmacherhaltiges PVC auf seine spektralen Eigenschaften hin untersucht.

5.3.1 Bestimmung der Weichmacherkonzentration

Eine zentrale Frage der Untersuchung von weichmacherhaltigem PVC ist die Bestimmung der Konzentration sowie die Unterscheidung von verschiedenen Weichmachertypen. Neben klassischen Weichmachern auf Basis von Phthalsäure (z.B. Diisononylphthalat, kurz DINP), die im Verdacht stehen, krebserregend zu sein und eine toxische Wirkung besitzen, existiert eine neue Generation von phthalatfreien Weichmachern für PVC. Hierzu zählt der von der Firma Evonik vertriebene Weichmacher ELATUR auf Basis von 1,2-Cyclohexandicarbonsäurediisononyleste [327], [328]. Bei beiden Weichmachertypen handelt es sich um physikalisch wirkende Weichmacher, d. h. sie wechselwirken mit den PVC-Molekülen über van-der-Waals-Kräfte und lagern sich zwischen Chlor-Atomen des PVCs an, wodurch die Dipolwechselwirkung zwischen den PVC-Molekülen vermindert wird (sterische Nahordnung wird aufgeweicht [321]).

In der Vergangenheit sind bereits verschiedene Untersuchungen zur Unterscheidung der Weichmacher und zur Bestimmung des Weichmachergehalts in PVC durchgeführt worden. Neben thermischer DSC-Analyse (zerstörend) eignet sich auch die NMR-Technik, wie A. Adams zeigt [292]. Thermische DSC-Analysen bestätigen, dass eine zunehmende Konzentration an Weichmachern zu einer Änderung der Glasübergangstemperatur des PVC-Materials führt [329]. Wietzke konnte einen direkten Zusammenhang basierend auf dem Modell des freien Volumens zwischen Glasübergangstemperatur und Brechungsindex im Terahertzfrequenzbereich herstellen [72], so dass die THz-Spektroskopie eine ideale Technik zur Ermittlung unterschiedlicher Weichmachergehalte darstellt.

Zur spektroskopischen Untersuchung sind Prüfkörper der Maße 25 x 25 x 1 mm³ mit unterschiedlichem Weichmachertyp und -gehalt von der RWTH Aachen, Institut für

Technische und Makromolekulare Chemie, bereitgestellt worden. Die genauen Zusammensetzungen können Tabelle 5.2 für den Weichmachertyp ELATUR bzw. Tabelle 5.3 für den Weichmachertyp DINP entnommen werden. Neben PVC und dem jeweiligen Weichmacher enthalten die Proben weitere Zusatzstoffe wie Hitzestabilisatoren in geringen Mengen, die in den Tabellen unter „Sonstige Bestandteile“ zusammengefasst sind. Eine Probe ohne Weichmacher, PVC-U (engl. unplasticized), konnte nur von einem anderen Hersteller (PVC-CAW, SIMONA AG, extrudierte Plattenware) bezogen werden. Da hier die Zusammensetzung nicht eindeutig aus dem Produktdatenblatt hervorgeht, dient diese Probe nur der Veranschaulichung der Spektren in Abbildung 5.11 bzw. Abbildung 5.12. Aufgrund der nicht nachvollziehbaren Zusammensetzung der Probe wird diese nicht bei den Korrelationsanalysen berücksichtigt.

Die Datenaufnahme erfolgte mit dem rein fasergekoppelten THz-System B, beschrieben in Kapitel 3.2.4. Zur Analyse der Spektren sind die in Kapitel 3.3 diskutierten Algorithmen angewandt worden.

Tabelle 5.2: Bestandteile der PVC-Proben mit ELATUR-Weichmacher. *Die Gew.-% Angabe wurde nicht validiert, da diese Probe auf Basis einer 20 phr Probe hergestellt worden ist.

| Bestandteil | | phr / Konzentration in (Gew.-%) | | | | |
|-------------|---------------|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| PVC | 100* | 100 / | 100 / | 100 / | 100 / | 100 / |
| | | 79,74% | 68,78% | 64,35% | 60,46% | 53,94% |
| ELATUR | 10 / 9,59% | 20 / | 40 / | 50 / | 60 / | 80 / |
| | | 15,95% | 27,51% | 32,17% | 36,28% | 43,14% |
| Sonstige | 5,4* | 5,4 / | 5,4 / | 5,4 / | 5,4 / | 5,4 / |
| | | 4,31% | 3,71% | 3,48% | 3,26 | 2,92% |

Tabelle 5.3: Bestandteile der PVC-Proben mit DINP Weichmacher. *Die Gew.-% Angabe wurde nicht validiert, da diese Probe auf Basis einer 30 phr Probe hergestellt worden ist.

| Bestandteil | | phr / Konzentration in (Gew.-%) | | |
|-------------|----------------|---------------------------------|--------|--------|
| PVC | 100* | 100 / | 100 / | 100 / |
| | | 73,85% | 64,35% | 57,01% |
| DINP | 20 / 16,18% | 30 / | 50 / | 70 / |
| | | 22,15% | 32,17% | 39,9% |
| Sonstige | 5,4* | 5,4 / | 5,4 / | 5,4 / |
| | | 4,00% | 3,48% | 3,09% |

Abbildung 5.11 zeigt die Spektren der PVC-Proben, versetzt mit ELATUR-Weichmacher. Die Brechungsindizes nehmen mit steigender Weichmacherkonzentration ab (vgl. Abbildung 5.11 a). Dies ist durch eine ebenfalls sinkende Glasübergangstemperatur zu erklären [329], mit welcher der Brechungsindex verknüpfbar ist [72]. Ein analoges Bild

zeigt der frequenzabhängige Verlauf des Absorptionskoeffizienten in Teil b der Abbildung 5.11 bzw. der komplexe Teil der Permittivität in Abbildungsteil c. Mit zunehmender Weichmacherkonzentration sinkt die Absorption messbar. Auffallend im Absorptionsspektrum des weichmacherfreien PVCs ist jedoch ein deutlicher Absorptionspeak bei 1,84 THz (siehe Abbildung 5.11 b, schwarze, gestrichelte Linie). Im komplexen Teil der Permittivität (vgl. Abbildung 5.11 c) tritt diese Bande prominenter hervor (bei 1,79 THz). Die Verschiebung der Frequenzen der Absorptionsbanden zwischen den Spektren des Absorptionskoeffizienten α und des komplexen Teils der Permittivität ϵ'' sind bereits in Kapitel 4 diskutiert worden.

Die Absorptionsbande ist in allen Verläufen des weichmacherhaltigen PVCs zu identifizieren. Die Ausprägung in Höhe und Breite ist von der Konzentration des Weichmachers abhängig. Die Ursache der Absorptionsbande kann mit der Literatur erklärt werden: PVC besitzt aufgrund seiner geringen Polarität eine sterische Ordnung [321]. Aufgrund dieser fügen sich die PVC Moleküle zu einer Art „Pseudo-Kristallgefüge“ zusammen. Die auftretende Absorptionsbande resultiert aus einer phononenartigen Gitterschwingung der nur geringfügig gekoppelten PVC-Moleküle, wie Behrstein [54], [222], Moore [330] und Goldstein [331] in ihren Arbeiten zur Ferninfrarotspektroskopie darlegen.

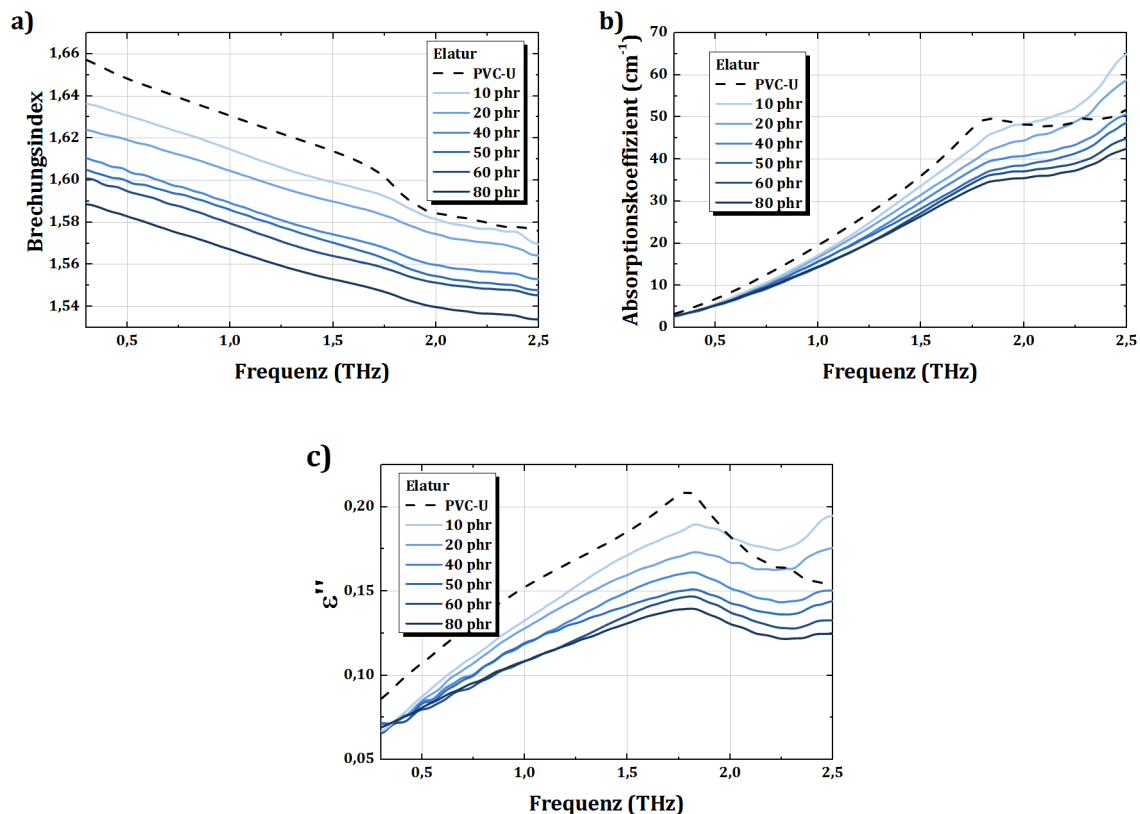


Abbildung 5.11: Spektren der mit ELATUR-Weichmacher versetzten PVC-Proben im Vergleich zu einer weichmacherfreien PVC-U Probe. Für alle Proben ist der Verlauf des Brechungsindex (a), des Absorptionskoeffizienten (b) und des komplexen Teils der Permittivität gegenüber der Frequenz dargestellt.

Ein analoges Verhalten der optischen Parameter n , α und ϵ'' kann in Abbildung 5.12 für den Weichmachertyp DINP beobachtet werden.

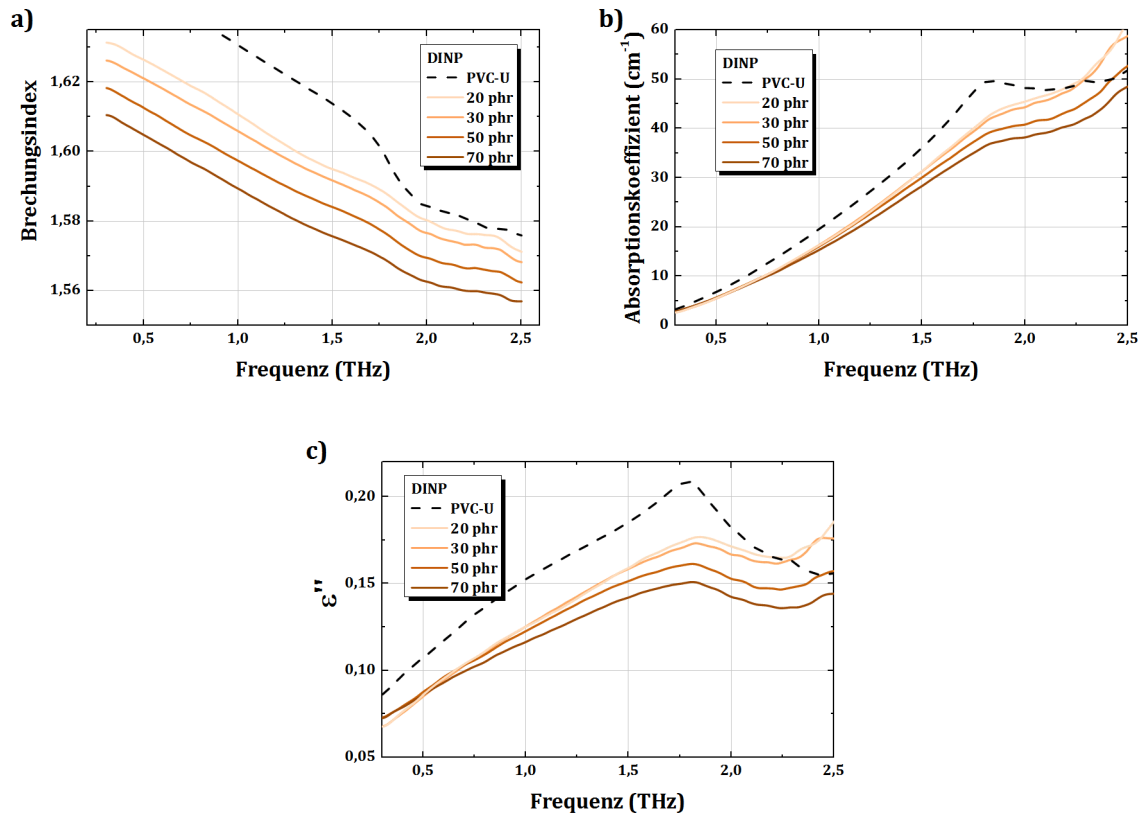


Abbildung 5.12: Spektren des Brechungsindex (a), des Absorptionskoeffizienten (b) und des Imaginärteils der Permittivität der mit DINP-Weichmacher versetzten PVC-Proben im Vergleich zu einer weichmacherfreien PVC-U Probe.

Es ergeben sich somit mehrere Korrelationsmöglichkeiten zwischen den optischen Parametern und dem Weichmachergehalt:

- Absolutwert des Absorptionskoeffizient α bei 1,84 THz
- Absolutwert des Imaginärteil der Permittivität ϵ'' bei 1,79 THz
- Brechungsindex (bei einer festen Frequenz oder gemittelt in einem Frequenzintervall; hier fortan gemittelt im Bereich von 0,5 bis 1,0 THz.)
- Fläche unterhalb des Absorptionspeaks im α - oder ϵ'' -Verlauf (hier fortan Beschränkung auf ϵ'' -Verlauf, vgl. Kapitel 4.5)

Zwischen diesen aufgeführten Parametern, ermittelt mit der THz-Zeitbereichsspektroskopie und der Konzentration des jeweiligen Weichmachers in Gew.-% lassen sich lineare Korrelationen feststellen, wie die umfassende Abbildung 5.13 zeigt. Sowohl der gemittelte Brechungsindex (Abbildung 5.13 a), als auch die Absolutwerte des Absorptionskoeffizienten α @1,95 THz (Abbildung 5.13 b) und des Imaginärteils der Permittivität ϵ'' @1,81 THz (Abbildung 5.13 c) sowie die Peakfläche des ϵ'' -Peaks (Abbildung 5.13 d) können mit einer linearen Regression in ein mathematisches Modell überführt werden. Mit diesem ist es möglich, die

Weichmacherkonzentration einer Probe mit unbekannter Konzentration aus den optischen Parametern zu berechnen.

Die Regressionsmodelle basieren auf einem linearen Modell des Typs:

$$X = b - m \cdot c \quad (5.2)$$

In dieser Gleichung symbolisiert X die optische Größe, c die Konzentration des Weichmachers (DINP oder ELATUR) in Gew.-%, während m und b die Fitparameter darstellen. Die Werte dieser Parameter können den Tabellen des Anhangs E entnommen werden. Die Berechnung der Konzentration des Weichmachers basiert auf der Umkehrfunktion der Gleichung (5.2) und ergibt sich zu:

$$c = \frac{(b - X)}{m} \quad (5.3)$$

Die abgeleiteten optischen Parameter aus den mittels THz-Zeitbereichsspektroskopie bestimmten Spektren erlauben im Rahmen der Fehler die Berechnung der Weichmacherkonzentration. Die linearen Regressionen liefern durchweg Regressionskoeffizienten (R^2 -Werte) von größer 0,97.

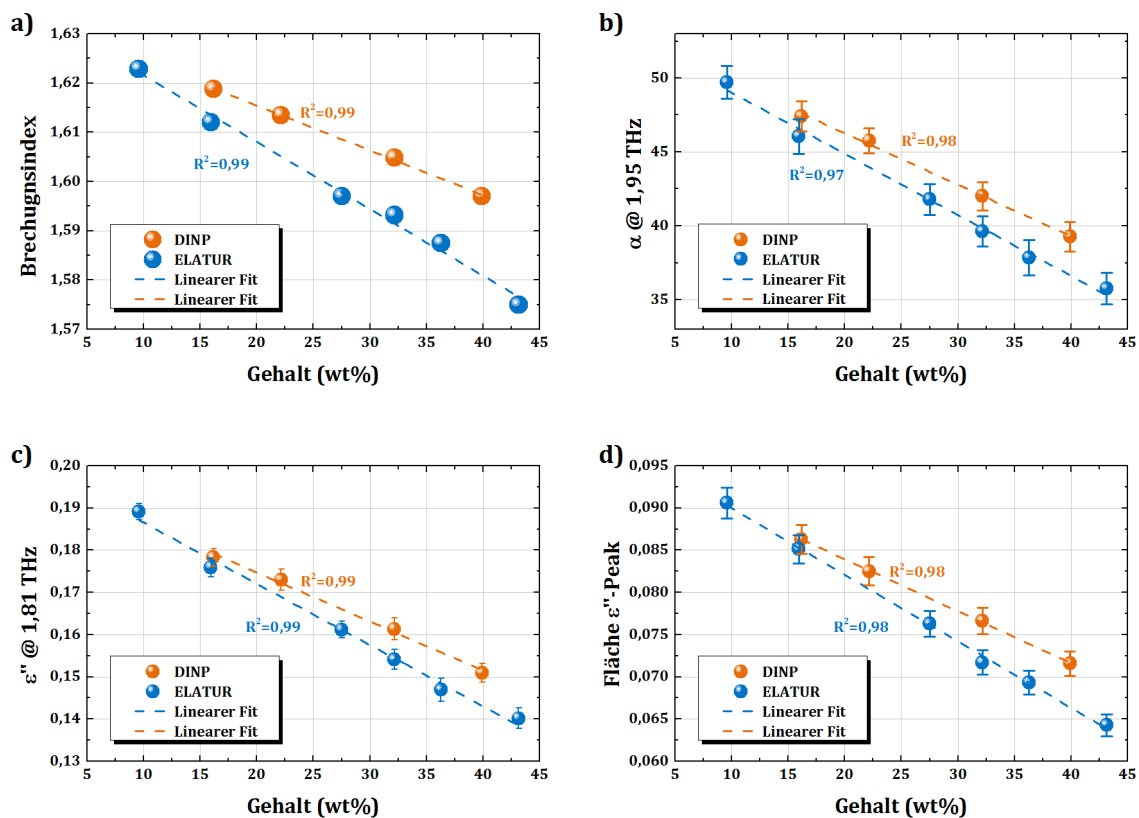


Abbildung 5.13: Ermittelte optische Parameter der frequenz aufgelösten Größen n , α und ϵ'' gegenüber dem Weichmachergehalt. Sowohl der gemittelte Brechungsindex (a), der Absolutwert des Absorptionskoeffizienten (b) und des Imaginärteils der Permittivität (c) als auch die Fläche unterhalb des Peaks im ϵ'' -Verlauf ergeben eine lineare Korrelation. Diese ist als gestrichelte Linie per Regressionsmodell bestimmt und eingezeichnet.

Die Berechnung der Weichmacherkonzentration einer unbekannten Probe ist hinreichend gut, sofern der Typ des Weichmachers bekannt ist. Abbildung 5.13 zeigt, dass insbesondere für geringe Weichmachergehalte die linearen Modelle einen Schnittpunkt ergeben. Die einzelnen Parameter erlauben bei ausschließlicher Betrachtung der abgeleiteten optischen Parameter keine Unterscheidung von gänzlich unbekannten Proben (Weichmachertyp und Weichmachergehalt unbekannt). Im nachfolgenden Kapitel soll daher ein Kriterium zur besseren Identifikation des Weichmachertyps untersucht werden.

5.3.2 Unterscheidung des Weichmachertyps

Zur zuverlässigen Bestimmung der Weichmacherkonzentration mit den im vorherigen Kapitel erarbeiteten mathematischen Regressionen ist es nötig, ein Kriterium zur Bestimmung des Weichmachertyps aus den spektralen Daten zu kennen. Anhand der reinen abgeleiteten optischen Parameter ist eine Unterscheidung zwischen dem DINP- und ELATUR-Typ nur eingeschränkt möglich. In Kapitel 5.2 ist bereits das Modell der Hauptkomponentenanalyse zur Unterscheidung von Alterungsprozessen eingeführt worden. Dieses Modell erlaubt die Klassifizierung von spektralen Daten und die Bildung von Clustern. Ausgehend von den Spektren in Abbildung 5.11 und Abbildung 5.12 kann eine Hauptkomponentenanalyse durchgeführt werden, wie in Abbildung 5.14 exemplarisch für die Spektren des Brechungsindex dargestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Konzentration an Weichmacher ergeben sich entsprechend große Cluster. Mit sinkenden Konzentrationen des DINP-Weichmachers gleichen sich die Spektren denen der Proben mit ELATUR-Weichmacher an. Bis 30 phr DINP (22,15 Gew.-%) liegen die Score-Werte der DINP-Spektren stets im ersten Quadranten, während die der ELATUR-Spektren im dritten Quadranten liegen. Bei Unterschreitung von 16,18 Gew.-% (DINP) respektive 15,95 Gew.-% (ELATUR) liegen die Score-Werte der Spektren alle im vierten Quadranten und eine Unterscheidung wird zunehmend erschwert.

Zur Überprüfung der Zuverlässigkeit des Modells sind „Blindproben“ angefertigt worden. Hierzu wurden je zwei mit ELATUR bzw. DINP versetzte PVC-Proben thermisch bei 100 °C für 5 Tage eingelagert, so dass der Weichmacher ausdampfen konnte und Blindproben mit unbekanntem Weichmachergehalt entstanden sind. Die Spektren dieser Proben sind ebenfalls einer Hauptkomponentenanalyse unterzogen worden und in Rot in Abbildung 5.14 eingezeichnet. Die Proben U1 und U2 wurden richtigerweise dem Weichmachertyp ELATUR, die Proben U3 und U4 DINP zugeordnet.

Die Hauptkomponentenanalyse ermöglicht somit das Aufstellen zweier Cluster, die eine Identifikation des Weichmachertyps (ELATUR/DINP) zuverlässig erlauben. Ausgehend von dieser Typisierung einer Probe kann anschließend die Berechnung der Weichmacherkonzentrationen mit den mathematischen Modellen aus dem vorherigen Kapitel erfolgen.

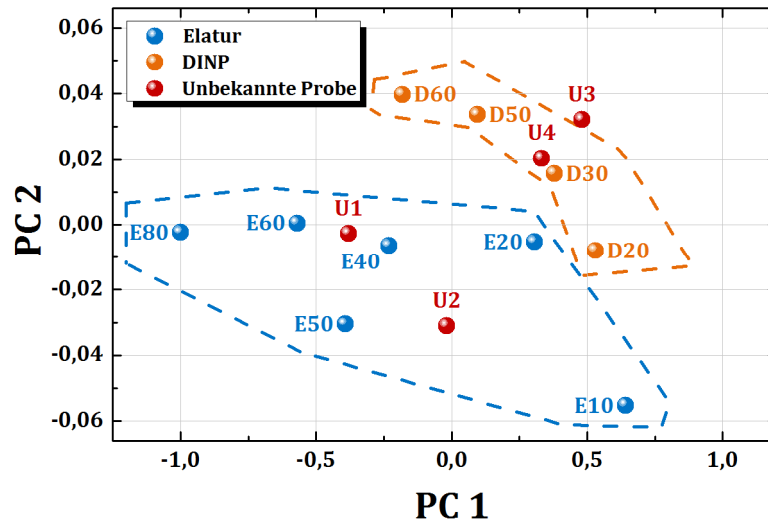


Abbildung 5.14: Normierte Score-Werte der Hauptkomponentenanalyse der PVC-Proben mit ELATUR bzw. DINP-Weichmacher für die Spektren des Brechungsindex. In Rot sind die Blindproben eingezeichnet.

5.3.3 Untersuchung gealterter Weich-PVC-Proben

Bereits in Kapitel 5.1.4 wurde gezeigt, dass PVC unter thermischer Belastung altert. Auch Weich-PVC zeigt starke Alterungserscheinungen. Im niedrigen Temperaturbereich stellt jedoch nicht die Zersetzung oder Oxidation des PVC-Moleküls den dominierenden Prozess dar, sondern das Ausdampfen des Weichmachers. Dies führt zu einer rapiden Abnahme der mechanischen Belastbarkeit des Materials, wodurch dieses mit zunehmender Alterung hart und brüchig wird. Die ursprüngliche Flexibilität, welche Weich-PVC auszeichnet, geht verloren, weshalb die frühzeitige Erkennung der Alterung wichtig ist [137], [332].

Für die Untersuchung von gealtertem Weich-PVC sind Proben der Maße 25 x 25 x 1 mm³ aus PVC-Platten mit einer homogenen Weichmacherkonzentration von 20 phr, 50 phr und 80 phr gefertigt worden. Es handelt sich um Plattenware der in Tabelle 5.2 aufgeführten Materialien mit ELATUR-Weichmacher. Die Proben sind, wie in [292] beschrieben, in mit gekörnter Aktivkohle befüllten Blechdosen bei 100 °C im Umluftofen für bis zu 10 Tage gealtert worden. Jede Probe ist vor der Alterung und nach dieser mit einer Analysenwaage der Firma *Sartorius* (Genauigkeit ±0,0001) gewogen worden.

Der Massenverlust $\Delta M(t) = M_0 - M(t)$, ausgehend von der Masse vor der Alterung (M_0) und der Masse nach der Alterung ($M(t)$), kann in guter Näherung direkt mit dem durch Diffusion entweichenden Weichmacher korreliert werden [333], [334], so dass gilt:

$$m_{pl}(t) = m_{pl}(0) - \Delta M(t) \quad (5.4)$$

Die zum Entnahmezeitpunkt t in der gealterten PVC-Probe verbleibende Masse des Weichmachers wird in Gleichung (5.4) durch $m_{pl}(t)$ ausgedrückt, während $m_{pl}(0)$ die anfängliche Masse des Weichmachers und $\Delta M(t)$ den Masseverlust aufgrund des

ausgedünsteten Weichmachers darstellt. Die Konzentration $c_{pl}(t)$ (in Gew.-%) des Weichmachers in der Probe kann dann über $c_{pl}(t) = m_{pl}(t)/M(t) \cdot 100$ berechnet werden. Um die Messfehler zu minimieren, wird jede Probe fünfmalig gewogen und ein Mittelwert mit Standardabweichung gebildet. Diese Fehler werden per Fehlerfortpflanzung in den weiteren Berechnungsschritten stets mitgeführt.

Erwartungsgemäß sinkt mit zunehmender Alterungsdauer die Konzentration (bzw. einhergehend die Masse) des Weichmachers in allen Proben. Abbildung 5.15 zeigt, dass die nach Gleichung (5.4) zur Masse des Weichmachers proportionale Massendifferenz $\Delta M(t)$ mit zunehmender Zeit ansteigt. Die Proben werden leichter, da Weichmacher freigesetzt wird. Teil b derselben Abbildung stellt die aus der Massendifferenz berechnete restliche, in den Proben verbleibende Weichmacherkonzentration $c_{pl}(t)$ zum jeweiligen Zeitpunkt t in Gewichtsprozent dar. Die im Rahmen der statistischen Erhebung erfolgte Fehlerbetrachtung während der Massenbestimmung ist in Abbildung 5.15 nicht auflösbar. Die Proben mit der höchsten Weichmacherkonzentration bzw. der größten Masse an Weichmacher im Ausgangszustand (80 phr-Proben) zeigen den größten Masseverlust, d.h. hier wird der meiste Weichmacher freigesetzt. Nach einer Alterungsdauer von 10 Tagen (=240 h) besitzen alle Proben eine ähnliche Weichmacherkonzentration von ca. 12,5 Gew.-%. Dies bestätigt, dass die Geschwindigkeit der Freisetzung des Weichmachers mit der Anfangskonzentration verknüpft ist: Je höher die Anfangskonzentration an Weichmacher, desto mehr und schneller entweicht dieser aus der PVC-Probe. Aufgrund der Lagerung in Aktivkohle kann der Weichmacher unmittelbar nach Erreichen der Probenoberfläche durch die Aktivkohle aufgenommen werden, so dass etwaige Oberflächeneffekte aufgrund von sich zersetzendem oder oxidierendem Weichmacher vernachlässigt werden können.

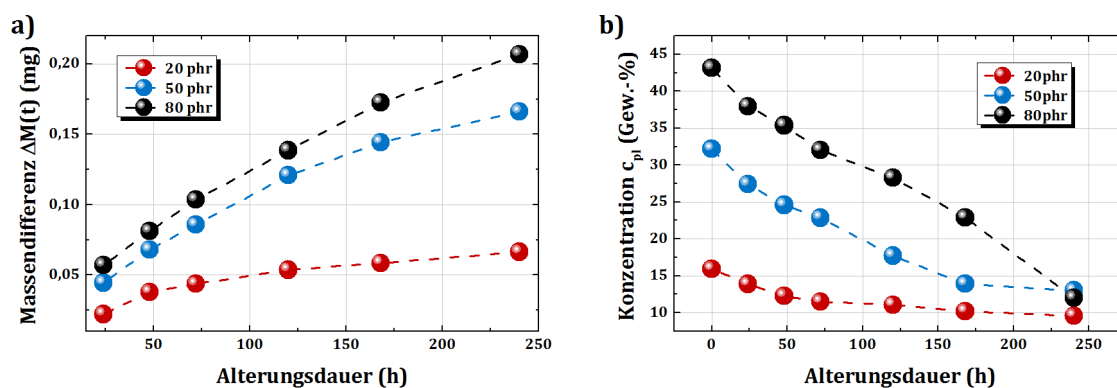


Abbildung 5.15: Zunahme der Massendifferenz (a) und damit verbundene Abnahme der Weichmacherkonzentration mit fortschreitender Alterung.

Aus den ermittelten optischen Parametern werden analog zu den vorigen Kapiteln die Größen des gemittelten Brechungsindex, des Absolutwertes des Absorptionskoeffizienten bei 1,95 THz bzw. des Imaginärteils der Permittivität bei 1,81 THz sowie der Flächeninhalt des Absorptionspeaks im ϵ'' -Verlauf betrachtet. In Abbildung 5.16 ist exemplarisch der Verlauf aller Parameter für die gealterten Proben mit einer Ausgangskonzentration von 50 phr (32,17 Gew.-%) ELATUR-Weichmacher gezeigt.

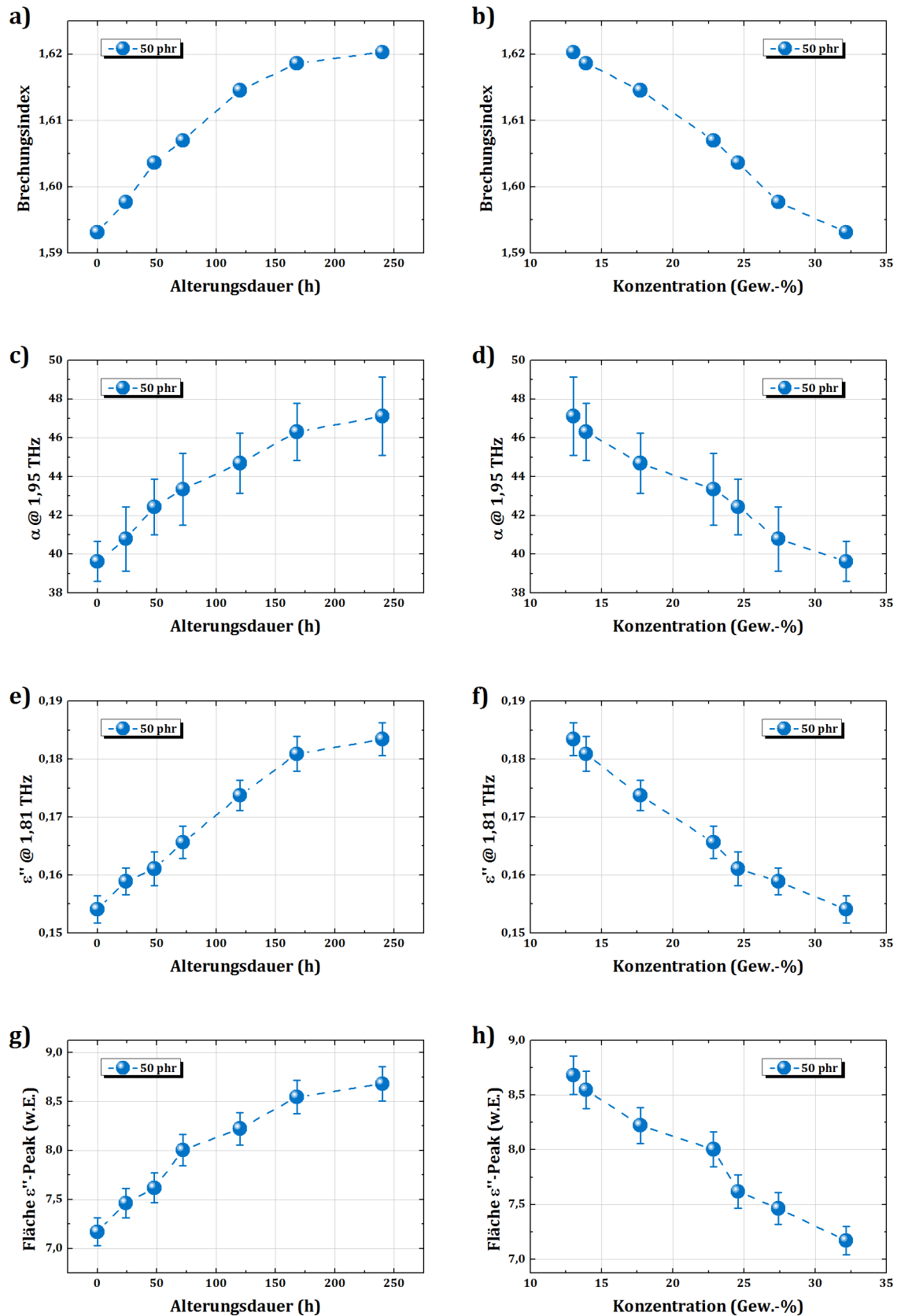


Abbildung 5.16: Darstellung der abgeleiteten optischen Parameter gemittelter Brechungsindizes (a, b), $\alpha @ 1,95 \text{ THz}$ (c, d), $\epsilon'' @ 1,81 \text{ THz}$ (e, f) sowie der Fläche des Peaks im ϵ'' -Verlauf (g, h) gegenüber der Alterungsdauer bzw. der aus dem Masseverlust berechneten Konzentration. Hier exemplarisch für die Alterung der Proben mit 50 phr (32,17 Gew.-%) Ausgangskonzentration des ELATUR-Weichmachers (siehe auch Anhang F).

Die Verläufe der Parameter für die gealterten Proben mit 20 phr (15,95 Gew.-%) respektive 80 phr (43,14 Gew.-%) Ausgangskonzentration des ELATUR-Weichmachers sind in den umfassenden Abbildungen F.1 und F.2 des Anhangs F dokumentiert, zeigen jedoch einen analogen Verlauf. Lediglich die Wertebereiche der einzelnen Größen unterscheiden sich. In allen Abbildungen ist zu beachten, dass die Probe, welche am längsten gealtert wurde, die geringste Restkonzentration des Weichmachers besitzt, wie aus Abbildung 5.15 hervorgeht.

In der Darstellung des Brechungsindex (Abbildung 5.16 a und b) können aufgrund des großen Wertebereichs von 1,59 bis 1,62 die Fehlerbalken, welche in der dritten Nachkommastelle des Brechungsindex liegen, nicht aufgelöst werden.

Bei Betrachtung von Abbildung 5.16 a und b zeigt sich ein mit den Ergebnissen der Referenzproben aus Kapitel 5.3.1 zu erwartendes Ergebnis: Der Brechungsindex steigt mit zunehmender Alterungsdauer bzw. sinkender Konzentration des Weichmachers. Im Alterungszeitraum von 10 Tagen sinkt die Ausgangskonzentration von 32,17 Gew.-% (50 phr) auf 13,02 Gew.-% ab. Der Brechungsindex steigt von $1,593 \pm 0,001$ auf $1,620 \pm 0,0014$ an. Die Messungen legen eine Unterscheidbarkeit von rund 2,5 Gew.-% auf Basis des gemittelten Brechungsindex nahe. Die Unterscheidung anhand der Absorptionswerte (α oder ϵ'') beschränkt sich auf etwa 4 Gew.-% aufgrund der höheren Fehlerintervalle. Diese sind darin begründet, dass trotz mehrfacher Messung und Mittelwertbildung der Spektren die Amplitudenstabilität des THz-Systems im Vergleich zur Phasenstabilität schlechter ist. In erster Näherung hängt die Phase lediglich von der Dicke der Probe und dem Brechungsindex ab, während die Amplitude auf eine Vielzahl auch geringerer Schwankungen reagiert (Umwelt- und Klimabedingungen, Laserschwankungen, etc. während der alternierenden Messung). Dies wurde von W. Withayachumnankul [335], A. Soltani [336] und N. Vieweg [337] ausführlich dargelegt.

Ein zum Verlauf des gemittelten Brechungsindex gleiches Verhalten zeigen die Parameter des Absolutwertes des Absorptionskoeffizienten bei 1,95 THz und des Imaginärteils der Permittivität bei 1,81 THz sowie der Flächeninhalt des Absorptionspeaks im ϵ'' -Verlauf. Bei Betrachtung der Auftragung der optischen Parameter gegenüber der Konzentration (Teile b, d, f, h der Abbildung 5.16) kann auch hier, wie bei den Referenzproben in Kapitel 5.3.1, ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen abnehmender Konzentration und der jeweiligen Größe festgestellt werden. Diese Feststellungen lassen sich auch für die übrigen Proben mit anderer Ausgangskonzentration treffen (vgl. Abbildungen F.1 und F.2 im Anhang F).

Die erzielten Ergebnisse verdeutlichen, dass die THz-Zeitbereichsspektroskopie gealterte Weich-PVC-Proben identifizieren kann, auch wenn nur geringe Mengen an Weichmacher aus den Proben freigesetzt werden. Die in Kapitel 5.3.1 aufgestellten Modelle erlauben auch hier die Berechnung des Weichmachergehalts der gealterten Proben, wie im nachfolgenden Kapitel berücksichtigt wird.

5.3.4 Güte der THz-Messung

Bei der Alterung sinkt die Konzentration des Weichmachergehalts in den PVC-Proben. Dieser Effekt kann, wie bereits gezeigt, mit der THz-Zeitbereichsspektroskopie analysiert werden. In den vorherigen Kapiteln ist die Konzentration des Weichmachers zum jeweiligen Alterungszeitpunkt t stets über den Masseverlust berechnet worden. Zur Validierung des in Kapitel 5.3.1 aufgestellten Modells soll hier gezeigt werden, dass auch die Konzentrationsbestimmung des Weichmachers aus den abgeleiteten optischen Parametern in sehr guter Übereinstimmung mit den per Wägung erzielten Ergebnissen erfolgen kann.

Die bestmögliche Differenzierung zweier Proben mit unterschiedlichem Weichmachergehalt liefert der gemittelte Brechungsindex. Bei diesem optischen Parameter sind die Fehlergrenzen am niedrigsten. Aus diesen Daten ist ausgehend von Gleichung (5.3) auf Seite 111 mit den ermittelten Fitparametern (vgl. Anhang E) für jede gealterte Probe der Weichmachergehalt berechnet worden. Hierbei sind sowohl die gealterten Proben mit einer Ausgangskonzentration von 50 phr ELATUR-Weichmacher (gezeigt in Kapitel 5.3.3) als auch die mit einer Ausgangskonzentration von 20 phr und 80 phr in der Berechnung berücksichtigt worden. Zur Validierung der Güte der aus den THz-Messungen ermittelten Konzentrationen bietet sich die Auftragung der so berechneten Konzentration gegenüber der aus der Massendifferenz berechneten Konzentration des Weichmachers an (vgl. Abbildung 5.17). Im Idealfall besteht eine direkte 1:1 Korrelation zwischen den beiden unabhängigen Bestimmungsmethoden der Weichmacherkonzentration.

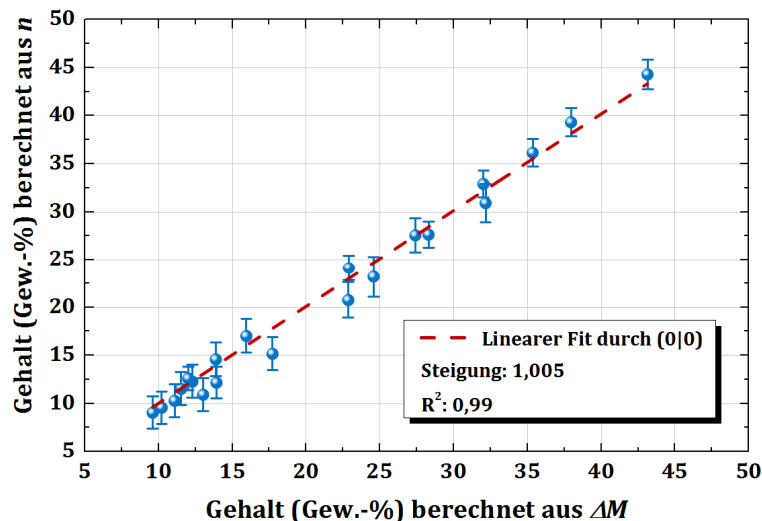


Abbildung 5.17: Qualität der Ergebnisse der THz-Spektroskopie. Berechnete Konzentration aus den optischen Parametern im Vergleich zum aus der Massedifferenz bestimmten Weichmachergehalt der gealterten Proben. Es ergibt sich eine Genauigkeit von 99,5 %.

Der Zusammenhang ist durch eine lineare Regression in Abbildung 5.17 gezeigt. Die Geradengleichung, welche durch den Punkt (0|0) verläuft, besitzt eine Steigung von 1,005 bei einem Regressionskoeffizienten von 0,99. Dies besagt, dass die aus den

abgeleiteten optischen Parametern berechnete Konzentration im Durchschnitt um etwa 0,5 % im Vergleich zu einer Bestimmung aus der Massendifferenz überschätzt wird. Die Genauigkeit der Bestimmung der ELATUR-Weichmacherkonzentration aus dem Brechungsindex im THz-Frequenzbereich beträgt somit 99,5 %.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Potential der THz-Spektroskopie zur zerstörungsfreien Kunststoffanalytik untersucht. Die Untersuchungen an verschiedenen Thermoplasten in Kapitel 4.1 haben gezeigt, dass eine Vielzahl an synthetisch hergestellten Polymeren besondere Charakteristika in ihren optischen Eigenschaften innerhalb des THz-Frequenzbereichs besitzt. Sowohl im Absorptions- als auch im Brechungsverhalten können Thermoplaste unter Zuhilfenahme der THz-Spektroskopie unterschieden und charakterisiert werden. Die hinsichtlich der Absorption erhaltenen und dargestellten Ergebnisse, insbesondere die der Konstruktions- und Hochleistungs-Kunststoffe, stellen eine umfassende Grundlage für die zukünftige Materialidentifikation dar.

Die spektroskopischen Ergebnisse sowie die Diskussion der Absorptionsspektren der aromatischen Polyester PET und PBT in Kapitel 4.2 bilden eine gute Grundlage für ein umfassendes Verständnis über zum molekularen Ursprung der charakteristischen Absorptionsbanden dieser Materialien im THz-Frequenzbereich. So ist es möglich, die Absorptionsbande bei rund 2,5 THz mit einer sich phononenartig ausbreitenden Schwingung der Phenylgruppen in Verbindung zu setzen und die Bande bei rund 3,1 THz mit einer gekoppelten Schwingung der Sauerstoffatome der Carbonylgruppen zu verknüpfen. Diese Assoziationen können durch die in Kapitel 4.6 beschriebenen polarisations-sensitiven THz-Messungen an verschiedenen Kristallformen des PBT gestützt werden. Hier konnte zudem gezeigt werden, dass die Ausprägung der Absorptionsbanden eng mit der Kristallform verknüpft ist.

Die in Kapiteln 4.3 gezeigten Ergebnisse erlauben einen Brückenschlag zur industriellen Anwendung der THz-Spektroskopie: In der Kunststoff verarbeitenden Industrie stellt die Orientierung von Molekülen in Kunststoffbauteilen eine wichtige Fragestellung dar, steht diese doch in engem Zusammenhang mit den mechanischen Materialeigenschaften [88], [89], [338]. Es konnte gezeigt werden, dass die Molekülorientierung sowohl in extrudierten Folien als auch in spritzgegossenen Kunststoffbauteilen aus THz-Messungen gewonnen werden kann.

Die Verknüpfung von optischen Größen im THz-Frequenzbereich mit dem Vorgang der isothermen Kristallisation wird in Kapitel 4.4 beschrieben. Die gewonnenen spektroskopischen Daten konnten mit Hilfe der Avrami-Theorie modelliert werden, so dass hier ein direkter Zusammenhang zwischen experimentell gewonnenen Daten im THz-Frequenzbereich und etablierter physikalisch-chemischer Theorie ermöglicht werden konnte.

Der Kristallisationsgrad, eine der zentralen Größen der Makromolekularen Chemie, konnte direkt mit den optischen Parametern in Kapitel 4.5 korreliert werden. So kann die zerstörungsfreie THz-Spektroskopie zur Bestimmung des Kristallisationsgrads der zerstörenden thermischen DSC-Analyse gegenüber gestellt werden. Durch die zukünftige Untersuchung weiterer teilkristalliner Polymersysteme kann es gelingen, ein

umfassendes Datenwerk zu erstellen, um die THz-Spektroskopie prozessorientiert zur Bestimmung des Kristallisationsgrads einsetzen zu können.

Die Untersuchungen der unterschiedlichen Kristallstrukturen von PBT in Kapitel 4.6 zeigen das Potential der polarisationssensitiven, winkelaufgelösten THz-Spektroskopie hinsichtlich der Anwendbarkeit in der Kristallanalytik. Die untersuchten Kristallformen des PBTs, der Lamellenkristalle, der smektischen Mesophase und der Shish-Kebab-ähnlichen Kristallstruktur konnten alle durch THz-Spektroskopie charakterisiert werden. Die Kristallographie von Polymerkristallen in Verbindung mit den mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe kann zunehmend an Interesse gewinnen, stellt die THz-Strahlung im Vergleich zur Röntgenbeugungsanalyse doch ein einfaches Verfahren dar.

In Kapitel 5 wurden erste Untersuchungen zur Detektion von Alterungseffekten mit der THz-Spektroskopie gezeigt, um das Potential auf diesem Gebiet zu ergründen. Die Detektion der Alterung von Kunststoffen wird in der Zukunft eine der wichtigsten Herausforderungen darstellen [130], da zunehmend höhere Ansprüche an die Kunststoffe gestellt werden [84]. Hier ist es gelungen, die Alterungsvorgänge der Depolymerisation, der Oxidation, der Wasserimmersion und der UV-Bestrahlung an Thermoplasten aber auch an Duroplasten mit der Technik der THz-Spektroskopie zu untersuchen und die Alterung sowohl zu qualifizieren als auch zu quantifizieren.

Die Anwendung der Hauptkomponentenanalyse zur Unterscheidung von THz-Spektren verschieden gealterter Duroplaste in Kapitel 5.2 zeigt, dass dies ein zukünftiges Werkzeug zur Spektrenaufbereitung im THz-Frequenzbereich sein kann. Beispielhaft konnte im Rahmen dieser Arbeit verdeutlicht werden, dass Spektrenscharen hierdurch kategorisiert werden können, wodurch die Alterungseffekte klassifiziert werden können.

Ein direkter praktischer Ansatz zur Etablierung der THz-Spektroskopie im industriellen Umfeld kann die Identifikation von freigesetztem Weichmacher in PVC sein. Wie in Kapitel 5.3 nachgewiesen, korrelieren die optischen Parameter im THz-Frequenzbereich mit dem Weichmachergehalt. Die weiteren Analysen zeigen, dass sowohl die Identifikation der Ausdunstung von Weichmacher als auch die Unterscheidung der Weichmachertypen DINP und ELATUR anhand der THz-Spektren möglich ist.

Alle Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen, dass die THz-Spektroskopie ein enormes Potential für die quantitative und qualitative Analyse von Polymeren besitzt. Was bleibt also noch für die Zukunft, abgesehen vom Etablieren umfassender Parameter-Datenbanken?

Die Komplexität der Makromolekularen Chemie hält noch viele Teilbereiche bereit, in denen die THz-Spektroskopie ihre Praxistauglichkeit unter Beweis stellen kann. Jedes Polymer für sich genommen besitzt individuelle Polymerisations- und Kristallisations-

mechanismen [75], [78], [80]. Hieran gliedern sich viele Fragen hinsichtlich der Umsetzbarkeit der THz-Spektroskopie.

Einige der wichtigsten Fragen in diesem Zusammenhang sind:

Kann die vollständige Polymerisation mithilfe der THz-Spektroskopie beobachtet werden?

Können Kristallisationsprozesse auch in der Schmelze oder Lösung mit der THz-Spektroskopie charakterisiert werden?

Neben der Validierung neuer Anwendungsszenarien sind zukünftig sicherlich auch die THz-Systemhersteller gefragt, den Spagat zwischen maßgeschneidertem gleichzeitig aber auch preisgünstigem THz-System zu bewerkstelligen, um die Akzeptanz sowie die Verbreitung der THz-Spektroskopie in Forschung und Industrie zu erhöhen.

In den kommenden Jahren bedarf es der Weiterentwicklung der THz-Spektrometer hin zu robusteren, industrietauglicheren und vor allem wartungsärmeren Systemen. Die ersten auf dem Markt erhältlichen „Key-turn-on“ Systeme der Firma *MenloSystems GmbH*, *Toptica Photonics AG*, *BATOP GmbH* und *Hübner GmbH & Co. KG* stellen aktuell in Deutschland die Weichen für die THz-Systemtechnik der Zukunft.

Sicherlich wird auch die THz-Spektroskopie nicht das „universelle Prüfverfahren“ für jegliche Messherausforderungen in der Kunststoffindustrie und Polymerchemie darstellen. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen jedoch, dass die THz-Spektroskopie die Konkurrenz mit bereits etablierten Verfahren nicht scheuen muss.

7. Summary

During the last decade spectroscopy with THz radiation has gained importance. In different fields of application THz spectroscopy offers a significant potential for material characterization. In this thesis, the ability of THz technologies for the characterization of aged und semi-crystalline polymeric materials is demonstrated.

In order to fully evaluate the possibilities the technology offers to characterize different material properties, a variety of selected thermoplastics were investigated with THz spectroscopy. The spectra of the absorption coefficient and the refractive indices in the bandwidth of 0.2 up to 4.0 THz confirm the overall high transparency of the different polymers (chapter 4.1). Some distinct characteristic absorption features are highlighted out and the molecular origin is discussed.

In greater detail the spectra of the aromatic polyesters PET and PBT are discussed (chapter 4.2). The spectroscopic measurement in the THz frequency range shows two different absorption lines for each polymer. Furthermore the dependency on crystallinity and the crystal structure is discussed: the first peak, observed at 2.5 THz, is believed to represent a phonon-like vibration of the phenyl groups as the absorption peak at 3.1 is believed to originate from a coupled torsional vibration of the carbonyl groups. Angle resolved polarization sensitive THz measurements of differently arranged crystal forms of PBT support this assumption. Additionally these measurements show the possibility to distinguish between different kinds of polymer crystals (chapter 4.6). In the same way as x-ray techniques, like WAXS and SAXS, also the THz measurement allows to extract crystallographic information to identify the crystal structure.

To achieve a crystal form of polyester in most cases an isothermal process is induced. The so called isothermal crystallization was monitored with THz spectroscopy. In-situ and static measurements on well-defined samples were performed and the extracted optical parameters were compared with the degree of crystallinity, extracted from destructive thermal DSC-analysis. In this thesis a direct correlation between the optical parameters (e. g. absorption coefficient) and the kinetics of the isothermal crystallization has been established by using the theory of Avrami. The change in the absorption properties in the THz frequency range of PET during the crystallization has been used to emulate the kinetics (chapter 4.4).

Particularly the degree of crystallization is an important parameter in industry, because the mechanical properties of the polymer are linked to the crystallinity. The THz-measurements of different PE-HD samples show the potential of a correlation between the degree of crystallization and the optical parameters (chapter 4.5). A linear correlation between both parameters could be determined.

Another important parameter, which influences the mechanical properties, is the molecular orientation. Polarization sensitive measurements in transmission and

reflection geometries show that the orientation of molecules can be calculated by using a simple mathematical model based on the refractive index (chapter 4.3).

Finally the potential of THz spectroscopy towards the detection of aging effects of polymers was investigated. Different thermosets were thermo-oxidative aged at different temperatures and the optical parameters at THz frequencies were determined. Additional measurements with the FTIR spectroscopy or mechanical tests were carried out to characterize the samples with established methods. The change in the optical parameters of PVC-U, POM, PA 6.6 and PE-HD could directly be correlated with chemical effect of aging.

Even the group of epoxy polymers, thermosets, was characterized after applying different kinds of artificial accelerated aging: UV-irradiated, water embedded thermal treatment. With the help of the mathematical tool, the principle component analysis, all aging effects could be distinguished by using the spectra of the refractive index in the range of 0.3 up to 2.0 THz.

An important aging effect is the evaporation of plasticizer in PVC-P. During thermal treatment the plasticizer, which can be hazardous for humans, evaporates and the material gets frangible. In the case of safety critical aspects it is relevant to detect the evaporation process and to determine the residue concentration of plasticizer. In this thesis a direct correlation between the plasticizer concentration of DINP or ELATUR with the optical parameters of the absorption coefficient and the refractive index could be determined. An additional principle component analysis applied to the spectral data showed the possibility to distinguish between both types of plasticizer.

All studies performed in this thesis can show the potential of THz spectroscopy. For the development of industrial proofed and standardized methods the THz systems need further development within the next years. Especially the robustness and the fault liability have to be improved.

Although the THz spectroscopy will never be the universal method for material characterization, the results of this thesis show that the THz spectroscopy can be a very useful additional non-destructive, contact-free tool for obtaining material parameters.

A: Überblick über die Abkürzungen der Polymere

Üblicherweise werden im Sprachgebrauch wie auch in dieser Arbeit die ausführlichen Namen der Polymere durch Abkürzungen ausgedrückt. Nachfolgende Übersicht listet diese auf.

| Abkürzung | Name |
|---------------------------|---|
| ABS | Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer |
| aPS | Ataktisches Polystyrol |
| sPS | Syndiotaktisches Polystyrol |
| COC | Cycloolefin-Copolymer |
| PA X | Polyamid (die nachstehende Zahl X gibt die Anzahl der C-Atome im Monomer an) |
| PAI | Polyamidimid |
| PBT | Polybutylenterephthalat |
| PC | Polycarbonat |
| PEEK | Polyetheretherketon |
| PE-HD | Polyethylen hoher Dichte (engl. High Density) |
| PE-LD | Polyethylen geringer Dichte (engl. Low Density) |
| PE-LLD | Lineares Polyethylen mit niederer Dichte (engl. Linear Low Density) |
| PET | Polyethylenterephthalat |
| PI | Polyimid |
| PLA | Polylactid |
| PMMA (<i>Plexiglas</i>) | Polymethylmethacrylat |
| POM | Polyoxymethylen |
| PP | Polypropylen |
| PSU | Polysulfon |
| PTFE (<i>Teflon</i>) | Polytetrafluorethylen |
| PTT | Polytrimethylene- terephthalate |
| PVC | Polyvinylchlorid |
| PVDF | Polyvinylidenfluorid |

B: Optimierte Messzelle für temperaturabhängige Messungen

Zur Aufzeichnung von temperaturabhängigen Spektren wird eine entsprechende Messzelle benötigt, die es erlaubt, die Probe aufzuheizen, jedoch weiterhin bei Transmissionsmessungen einen zweiseitigen Zugang zur Probe gewährleistet. In der Vergangenheit wurde hierzu, insbesondere für tiefe Temperaturen, auf einen umgebauten Kryostaten zurückgegriffen, dessen inneres Volumen mit Hilfe von Flüssigstickstoff gekühlt wurde. Zur Erwärmung der Probe diente ein ringartiger Probenhalter aus Kupfer, der mit einem Widerstandsheizelement auf bis zu 100 °C temperiert werden konnte. Durch die Regelung der Heizung und der Stickstoffzufuhr konnten verschiedene Temperaturen eingestellt werden. Auf diese Technik griff insbesondere S. Wietzke bei seinen Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit von Schwingungsmoden von PVDF oder PE-HD zurück [68], [278].

Für die Analyse des temperaturabhängigen Verhaltens von Flüssigkristallen mit der THz-Transmissionsspektroskopie konzipierte zunächst N. Vieweg [189] und später M. Reuter [123] einen temperaturgeregelten Küvettenhalter auf Basis eines Kupferblocks, der durch Peltier-Elemente beheizt werden kann. Diese Apparatur eignet sich ebenfalls für Festkörperproben. Die beschränkte Leistung der Peltier-Elemente ergibt jedoch maximal eine Temperatur von 100 °C. Für die isotherme Kristallisation von PET (siehe Kapitel 4.4) sollten jedoch Temperaturen über 135 °C realisierbar sein, weshalb in Kooperation mit der Firma *Günther Heisskanaltechnik GmbH* die ursprüngliche Konstruktion optimiert und im Anschluss durch die *Günther Heisskanaltechnik GmbH* gefertigt wurde. Die Beheizung erfolgt nun mit Heizpatronen, die eine maximale Temperatur von 400 °C erzeugen können. Die Geometrie der optischen Apertur (Durchlass für THz-Strahlung im Kupferblock) wurde ebenfalls probenbedingt angepasst. Zur Optimierung der Geometrie der Heizzelle ist eine Wärmeflussberechnung auf Basis der Software *SIGMASOFT®* durch Mitarbeiter der Firma *Günther Heisskanaltechnik GmbH* durchgeführt worden. Die Ergebnisse zeigt Abbildung B.1.

Die größte Herausforderung stellt die Öffnung dar, welche einen optischen Zugang zur Probe von beiden Seiten gewährleisten muss, weshalb die Probe keinen Kontakt zur warmen Oberfläche der Halterung besitzen kann. Kunststoffe besitzen zudem i. d. R. eine geringe Wärmeleitfähigkeit. Daher beginnt die isotherme Kristallisation zunächst im Randbereich der Probe, welche einen Kontakt zum Wärmereservoir besitzt und breitet sich langsam mit wanderndem Temperaturgradienten zur Mitte hin aus. Zudem besteht zwischen dem Mittelpunkt und der Außenseite der Probe (direkter Kontakt zum Metall, somit direkte Beheizung) ein Wärmegradient, der ebenfalls mit *SIGMASOFT®* auf Basis eines standardisierten PET-Materials berechnet werden kann (vgl. Abbildung B.1).

Um die komplette Apparatur stabil auf 135 °C aufheizen zu können, entstehen regelungsbedingte Überschwinger, d. h. die Zieltemperatur muss sich einpendeln, bevor

diese stabil von der Heizzelle gehalten werden kann (siehe Abbildung B.2). Es bedarf etwa 58 min, bis die Zieltemperatur von 135 °C auf der Probe eingestellt ist. Zuvor ist die Temperatur nicht konstant, die Kristallisation beginnt jedoch trotzdem.

Temperaturverteilung Messvorrichtung und PET

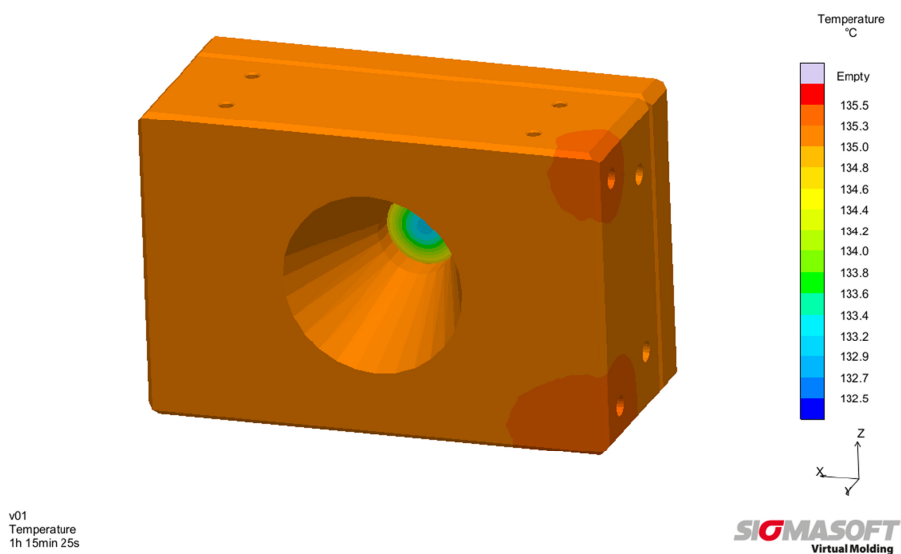


Abbildung B.1: Mit SIGMASOFT® berechnete Temperaturverteilung der mit der PET-Probe bestückten Temperaturzelle für eine Zieltemperatur von 135 °C. Mittig ist der Temperaturgradient auf der Probe zu sehen.

Die gemessenen Spektren können somit nicht exakt einer Temperatur und einer Kristallisationszeit zugeordnet werden. Zudem führt die starke Wärmeabstrahlung des Metallblocks zur thermischen Beeinflussung der optischen Komponenten im THz-System (Parabolspiegel, Antennen). Die steigende Temperatur wirkt sich negativ auf die Intensität des THz-Signals aus. Die thermische Ausdehnung der Optiken (Parabolis) führt zu einer Verschlechterung der Justage und somit des SNRs des THz-Systems. Aus diesen Gründen sind in Kapitel 4.4 die insitu-Messungen der Kristallisation nicht weiter verfolgt worden.

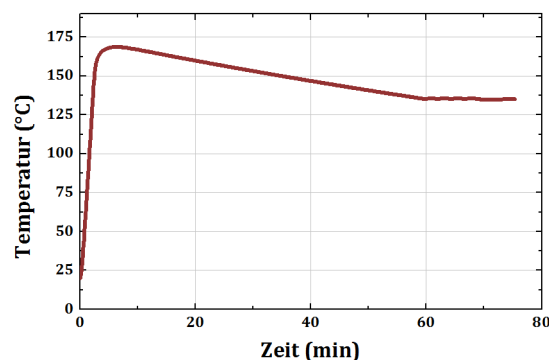
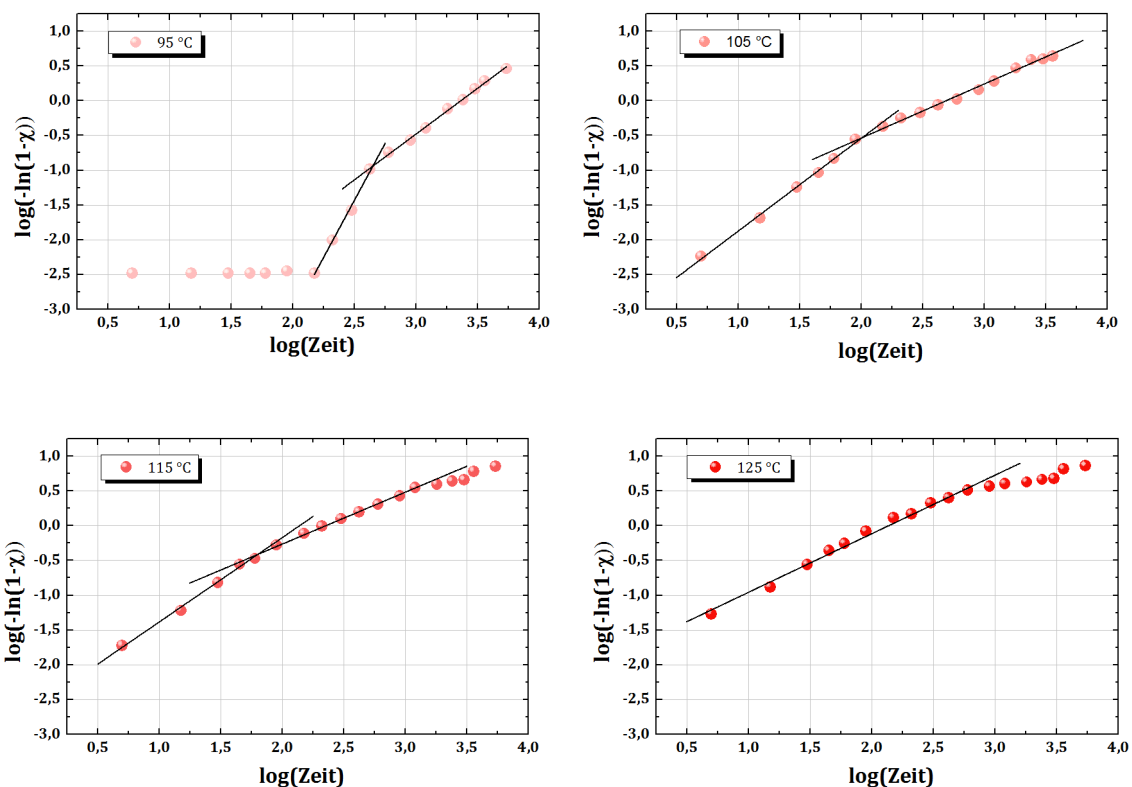


Abbildung B.2: Simulierte Zeit, die benötigt wird, bis die Zieltemperatur 135 °C auf der Probenmitte durch die Heizapparatur eingestellt ist. Simulation erfolgt durch die Firma Günther Heisskanaltechnik GmbH mit der Software SIGMASOFT®.

C: Avrami-Plots der isothermen Kristallisation von PET-A

Die Kristallisationskinetik von PET-A kann mit der Theorie von Avrami modelliert werden, wie ausführlich in Kapitel 4.4 ab Seite 73 erläutert wird. Abbildung 4.14 auf Seite 77 stellt die Avrami-Plots exemplarisch für vier ausgewählte Kristallisationstemperaturen dar. Für jede untersuchte Kristallisationstemperatur kann solch eine Grafik erstellt werden, aus denen sich per linearer Regression die Parameter der Kristallisationsrate K und des Avrami-Koeffizienten n bestimmen lassen, wie nachfolgend gezeigt.

Für die Temperaturen 95 °C, 105 °C und 115 °C verläuft die Kristallisation in einem zweistufigen Prozess ab, wie anhand der eingezeichneten zwei linearen Regressionen zu erkennen ist. Bei den übrigen Temperaturen handelt es sich um eine einstufige Kristallisation. Diese Ergebnisse stehen in guten Übereinstimmung mit DSC-Messungen [115].



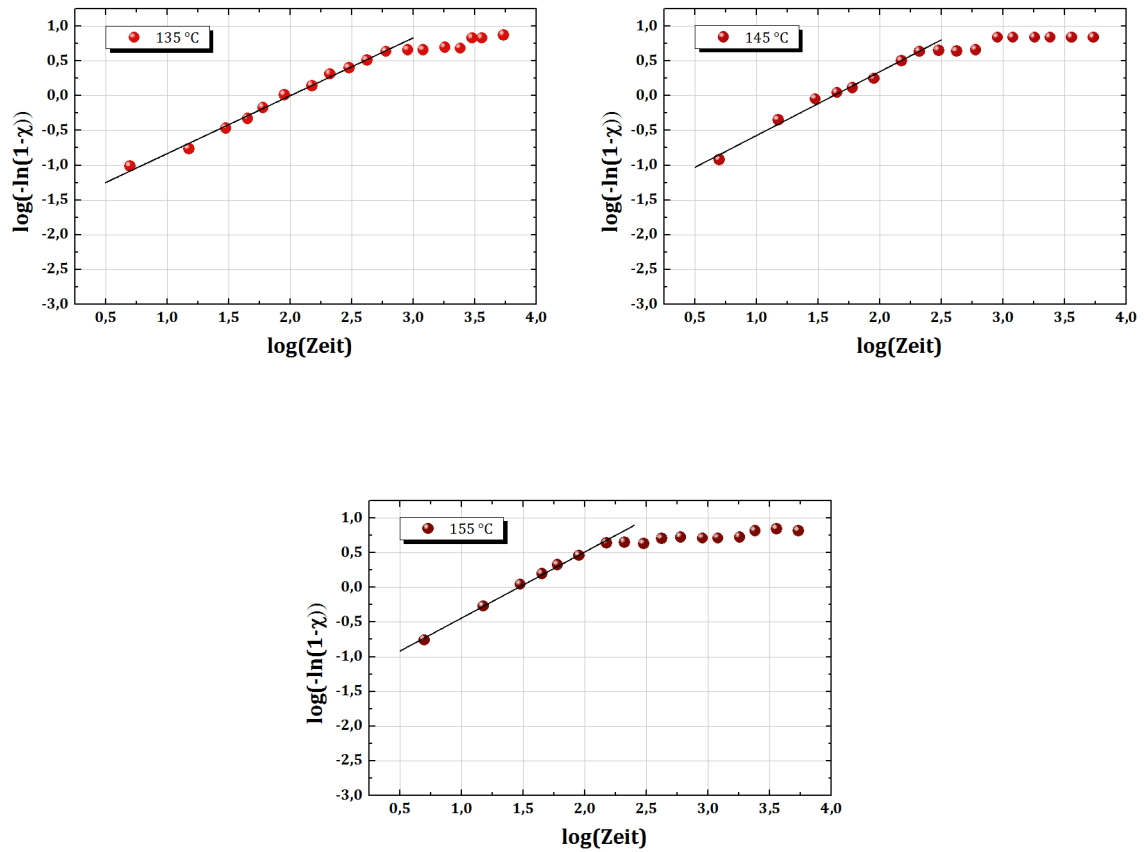


Abbildung C.1: Avrami-Plots für verschiedene Kristallisationstemperaturen. Bei den Temperaturen 95 °C, 105 °C und 115 °C kann eine zweistufige Kristallisation anhand der optischen partiellen Kristallinität festgestellt werden. Die Kristallisation verläuft bei den Temperaturen 125 °C, 135 °C, 145 °C und 155 °C einstufig. Dies ist in Übereinstimmung mit veröffentlichten Daten aus thermischen DSC-Analysen [115].

D: Resultate der WAXS- und SAXS-Messungen an PBT-Strukturen

Die in Kapitel 4.6 auf Seite 83 mit spektroskopischen Messungen im THz-Frequenzbereich untersuchten Kristallformen von PBT sind durch Kleinwinkel- (SAXS) und Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS) charakterisiert und zuverlässig bestimmt worden. Die Aufnahme der Röntgenmuster erfolgte an der TU Dortmund durch Mitarbeiter des Lehrstuhls für Biomaterialien und Polymerwissenschaften (Prof. Dr. Jörg Tiller, Dr. Frank Katzenberg).

Zur Aufnahme ist eine Röntgenanlage der Firma *Bruker Corporation* (Nanostar-Anlage), ausgestattet mit einer mikrofokussierenden Röntgenquelle (I μ S, *Incoatec GmbH*) auf Basis einer Cu-Anode (50 kV, 600 mA, 1,5406 Å), verbunden mit einem VANTEC-2000 Detektor, verwendet worden. Der Proben-Detektor-Abstand betrug 107 cm (SAXS) respektive 4,6 cm (WAXS). Alle Aufnahmen stellen kumulierte Werte für eine Zeitperiode von 1800 Sekunden dar.

Der in allen nachfolgenden Bildern eingezeichnete Pfeil stellt die Richtung der Verspannung (Zugrichtung) der Proben (vgl. Kapitel 4.6 auf Seite 83) dar.

Abbildung D.1 zeigt die SAXS (a) und WAXS (b) Aufnahme der PBT_{hv}-Probe. Im SAXS-Bild sind punktförmige Peakmaxima entlang der Zugrichtung zu erkennen. Unter Zuhilfenahme der Literatur (z.B. [75]) sind diese Reflexe eindeutig orientierten Kristallgittern auf Basis von Lamellenstrukturen zuzuordnen. Da die Maxima auf einer Linie (rot gestrichelt eingezeichnet) parallel zur Zugrichtung liegen, ist von einer perfekten Orientierung der Lamellen auszugehen (senkrecht zur Zugrichtung). Die Weitwinkelaufnahme (Abbildung D.1 b) zeigt zudem ein ausgeprägtes Röntgenmuster eines Kristallgitters. Die intensiven Maxima liegen ebenfalls auf einer Linie parallel zur Zugrichtung und bestätigen, dass trotz statistischer Streuung die Hauptausrichtung der Langperioden (Elektronendichteverteilung) parallel zur Zugrichtung orientiert sind. Daher bestätigt auch die WAXS-Messung, dass die Lamellen nahezu senkrecht zur Zugrichtung orientiert sind.



Abbildung D.1: PBT_{hv}: SAXS (a) und WAXS (b) Röntgenaufnahme.

Aus den beiden gezeigten Röntgenmustern kann ein Lamellenabstand von 16 nm bestimmt werden.

Die Röntgenaufnahmen der PBT_{sic} Probe zeigen ein differenziertes Bild. Nur bei Betrachtung der SAXS und WAXS Aufnahme kann die Kristallstruktur zuverlässig bestimmt werden, während bei der PBT_{hv} Probe eine SAXS-Messung zur Bestimmung der Kristallstruktur ausreichen würde. Aus Abbildung D.2 a der SAXS-Messung können äquatoriale Streaks mit einem Öffnungswinkel von 10° , ausgehend vom Zentrum, entnommen werden. Diese Streaks lassen auf eine Verteilung von Langperioden lateral zur Zugrichtung schließen, die zudem um $\pm 5^\circ$ verkippt sind. Durch geometrische Überlegungen folgt, dass die fibrillenartige Struktur um $\pm 5^\circ$ von der Zugrichtung verkippt ist. Weitere Reflexe (Maxima) eines klassischen Kristallgitters sind jedoch nicht zu identifizieren. Die WAXS-Aufnahme zeigt ausgedehnte Bereiche (sog. Halos), in denen Röntgenstreuung statistisch verteilt stattfindet. Die detektierte Intensität des Streusignals entspricht jedoch keinem lokalisierbaren Ursprung, so dass dies kein klassisches Röntgenbeugungsmuster eines Kristallgitters ist. Auf Basis dieser SAXS- und WAXS-Bilder kann auf eine orientierte smektische Mesophase bzw. eine fibrillenartige Kristallstruktur zurückgeschlossen werden [75], [284].



Abbildung D.2: PBT_{sic}: SAXS (a) und WAXS (b) Röntgenaufnahme. Es ist anzumerken, dass die Grafiken nicht maßstabsgetreu dargestellt sind. Die roten Linien dienen lediglich der Illustration.

Die komplexeste Struktur zeigen die Röntgenbilder der PBT₁₈₅ Probe, wie Abbildung D.3 zu entnehmen ist. Ovale Reflexe in der SAXS-Aufnahme lassen auf Lamellenkristalle schließen [125]. Der Abstand der Langperioden der Lamellen ist etwas kleiner als der der PBT_{hv}-Probe und beträgt 14,7 nm. In guter Übereinstimmung mit Veröffentlichungen kann diese Struktur einem Shish-Kebab-ähnlichen-Kristall zugeordnet werden [285], [286]. Während die SAXS-Messung eher auf eine Art smektischer Mesophase hinweist, deutet die WAXS-Messung auf eine Kristallgitterstruktur hin. Dies können Indizien dafür sein, dass die „Spieße“ durch die fibrillenartige bzw. smektische Mesophase gebildet werden, die sich zwischen den Stapellamellen ausbildet. Die WAXS-Aufnahme in Abbildung D.3 b zeigt eine Kippung der Langperioden und somit der Lamellenkristalle um etwa 15° .

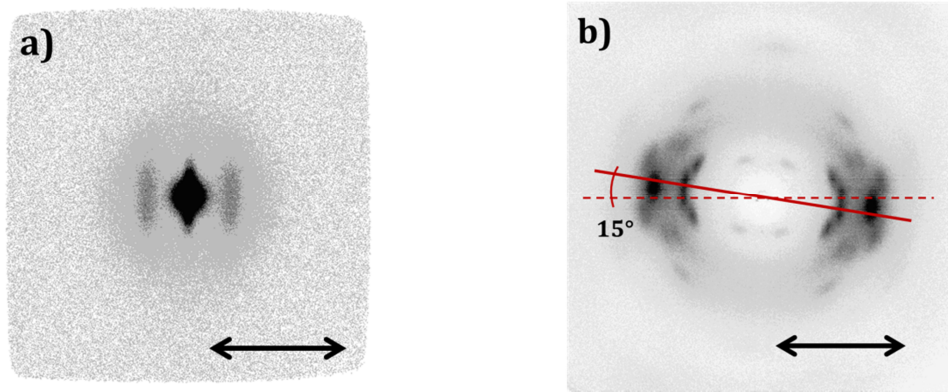


Abbildung D.3: PBT_185: SAXS (a) und WAXS (b) Röntgenaufnahme. Es ist anzumerken, dass die Grafiken nicht maßstabsgetreu dargestellt sind. Die roten Linien dienen lediglich der Illustration.

E: Regressionsmodell des weichmacherhaltigen PVC

Für die in Kapitel 5.3.1 aufgestellten linearen Regressionen sind in den nachfolgenden Tabellen die ermittelten Parameter aufgelistet. Als Berechnungsgrundlage dient das Model, ausgehend von Gleichung (5.2) auf Seite 111. Zur Berechnung der Konzentration c ist die Umkehrfunktion dieser Gleichung zu verwenden. Die Fehler der jeweiligen Fitparameter b respektive m basieren auf Einbeziehung der ursprünglichen Fehler der Messunsicherheit und sind per Gauß'scher Fehlerfortpflanzung in das lineare Regressionsmodell überführt worden. Die Fehler sind stets als $\pm\Delta$ anzusehen.

Gemittelter Brechungsindex n

| Typ | b | Δb | m | Δm |
|--------|---------|------------|---------|------------|
| ELATUR | 1,63518 | 0,00177 | 0,00136 | 0,0001 |
| DINP | 1,63364 | 0,00064 | 0,00091 | 0,0000 |

α @ 1,95 THz

| Typ | b | Δb | m | Δm |
|--------|-------|------------|------|------------|
| ELATUR | 53,15 | 0,49 | 0,42 | 0,02 |
| DINP | 53,24 | 0,36 | 0,35 | 0,01 |

ϵ'' @ 1,81 THz

| Typ | b | Δb | m | Δm |
|--------|--------|------------|--------|------------|
| ELATUR | 0,1994 | 0,0029 | 0,0014 | 0,0001 |
| DINP | 0,1979 | 0,0017 | 0,0012 | 0,0001 |

ϵ'' -Peakfläche

| Typ | b | Δb | m | Δm |
|--------|---------|------------|--------|------------|
| ELATUR | 9,78E10 | 5,14E8 | 7,88E8 | 1,73E7 |
| DINP | 9,62E10 | 2,47E8 | 6,15E8 | 8,5E6 |

F: Messdaten der gealterten Weich-PVC-Proben

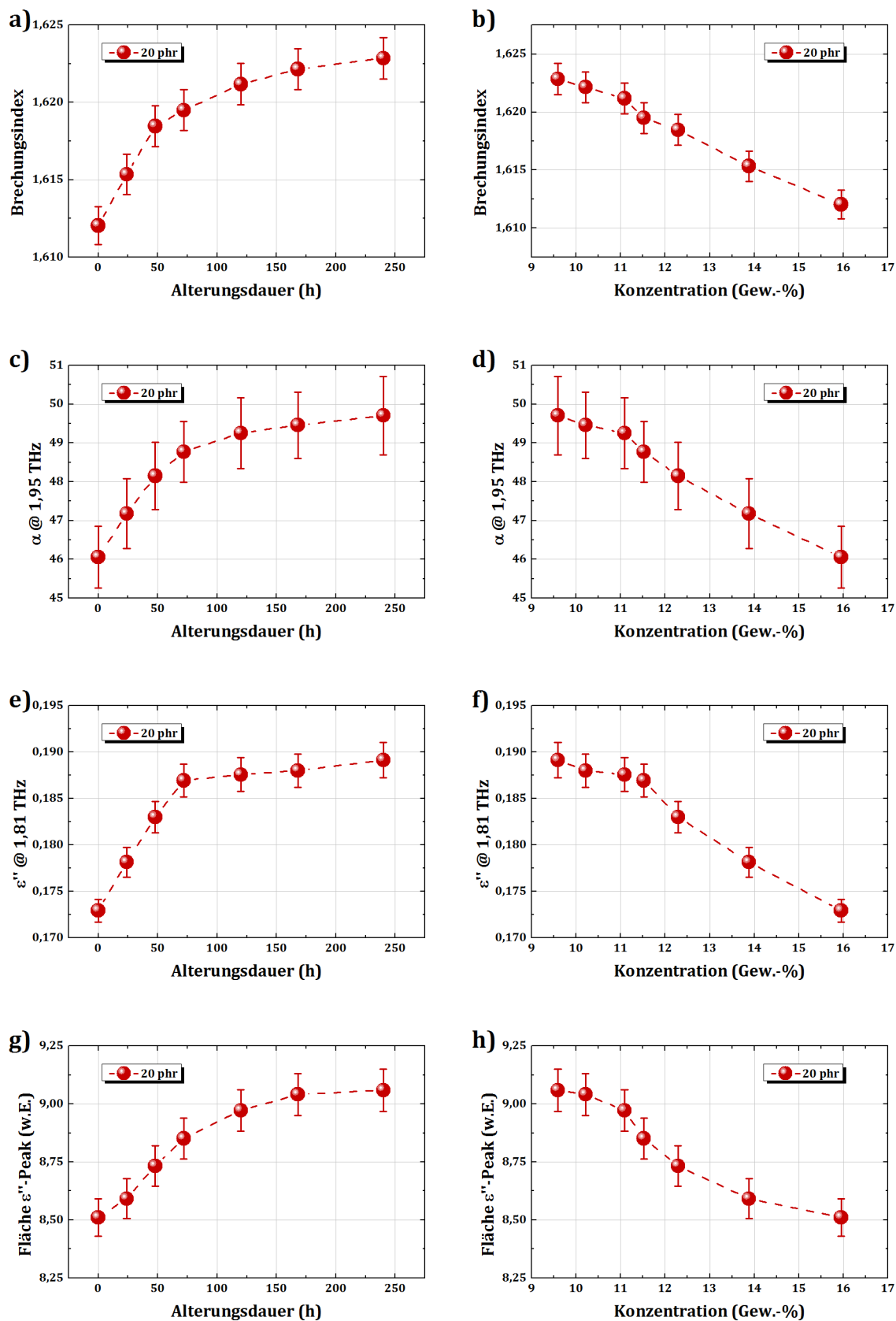


Abbildung F.1: Abgeleitete optische Parameter der gealterten PVC-Proben versetzt mit 20 phr (15,95 Gew.-%) ELATUR-Weichmacher.

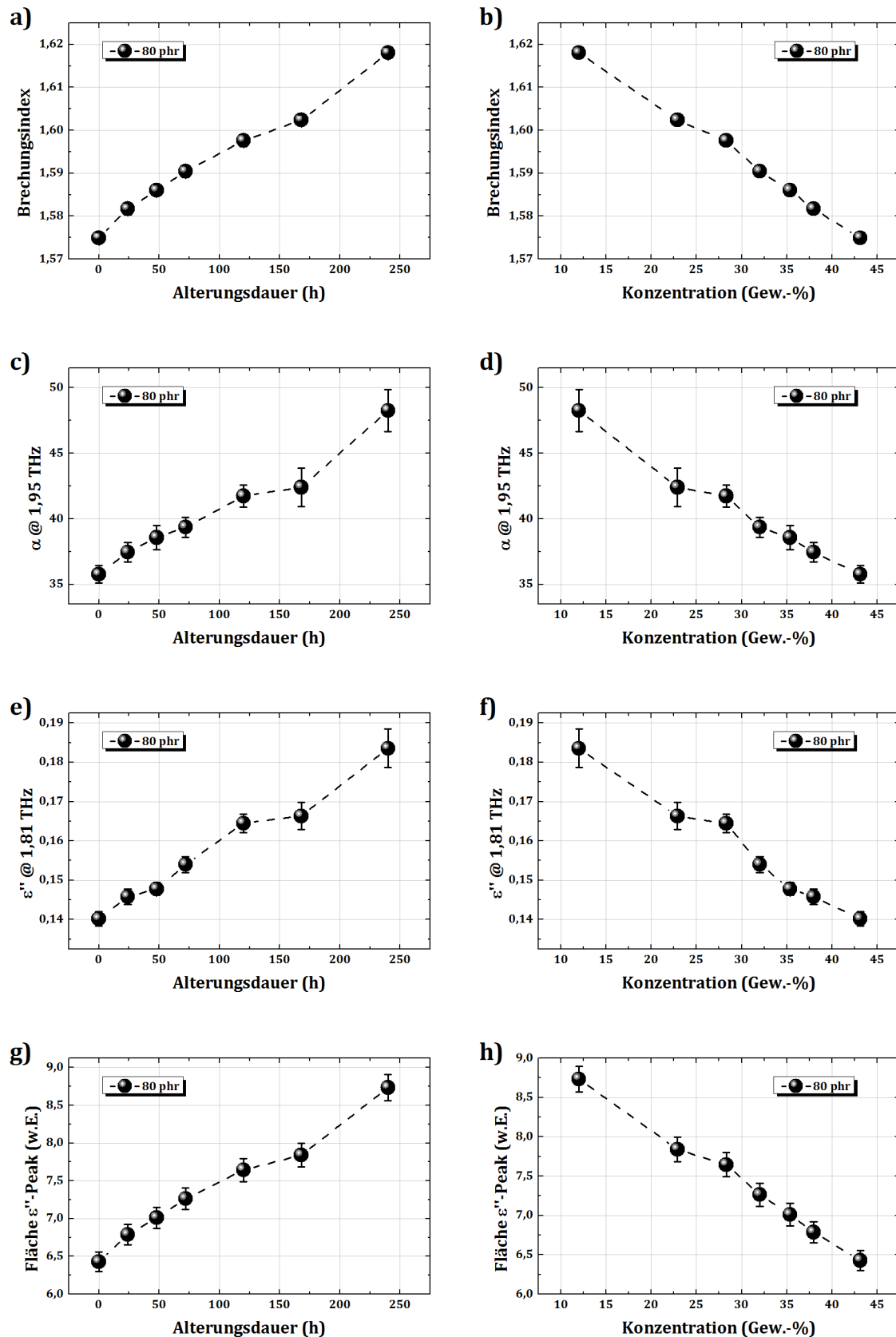


Abbildung F.2: Abgeleitete optische Parameter der gealterten PVC-Proben versetzt mit 80 phr (43,14 Gew.-%) ELATUR-Weichmacher.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, and H. Meier, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 9. Auflage. Georg Thieme Verlag, 2016.
- [2] M. Hesse, H. Meier, and B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Auflage. Thieme Verlag, 2012.
- [3] D. H. Williams and I. Fleming, *Strukturaufklärung in der organischen Chemie: eine Einführung in die spektroskopischen Methoden*, 6. Auflage. Thieme Verlag, 1991.
- [4] W. C. Röntgen, "Über eine neue Art von Strahlung," *Ann. der Phys. und Chemie*, vol. 64, pp. 1–11, 1898.
- [5] W. C. Röntgen, "On a New Kind of Rays," *Sci. New Ser.*, vol. 3, no. 59, pp. 227–231, 1896.
- [6] S. Russ, "Some problems in the Biological Action of Radiations," *J. Röntgen Soc.*, vol. 16, no. 65, pp. 134–141, 1920.
- [7] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, and C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, 2. Auflage. Vieweg+Teubner Verlag, 2009.
- [8] T. Hochrein, G. Schober, E. Kraus, P. Heidemeyer, and M. Bastian, "Zerstörungsfreie Prüfverfahren (ZfP) - Ich sehe was, was du nicht siehst," *Kunststoffe*, vol. 11, pp. 70–74, 2013.
- [9] W. Herschel, "Experiments on the Refrangibility of the invisible Rays of the Sun," *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 90, no. 1800, pp. 284–292, 1800.
- [10] A. A. Michelson, "The relative motion of the Earth and the Luminiferous ether," *Am. J. Sci.*, vol. 128, pp. 120–129, 1891.
- [11] A. E. Martin, *Infrared Instrumentation And Techniques*, 1. Auflage. Elsevier Publishing Company Amsterdam, 1966.
- [12] H. A. Gebbie and G. A. Vanasse, "Interferometric Spectroscopy in the Far Infra-red," *Nature*, vol. 178, 1956.
- [13] J. C. Wiltse, "History of Millimeter and Submillimeter Waves," *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. MTT-32, no. 9, pp. 1118–1127, 1984.
- [14] P. H. Siegel, "Terahertz Technology," *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 50, no. 3, pp. 910–928, 2002.
- [15] P. D. Coleman, "State of the Art: Background and Recent Developments- Waves," *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. MTT-11, pp. 271–288, 1963.
- [16] T. G. Phillips and J. Keene, "Submillimeter Astronomy," *Proc. IEEE*, vol. 80, no. 11, 1992.
- [17] R. Dietz, "Photoconductive THz emitters and detectors on the basis of InGaAs / InP for terahertz time domain spectroscopy," Philipps-Universität Marburg, 2015.
- [18] B. B. Hu and M. C. Nuss, "Imaging with terahertz waves," *Opt. Lett.*, vol. 20, no. 16, pp. 1716–1718, 1995.

- [19] T. Hochrein, "Markets, Availability, Notice, and Technical Performance of Terahertz Systems: Historic Development, Present, and Trends," *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves*, vol. 36, no. 3, pp. 235–254, 2015.
- [20] M. Peach, "THz systems sales to grow at 16 % through 2020," 2016. [Online]. Available: <http://optics.org/news/7/7/27#.V48ZeEq02K4>. [Accessed: 07-Aug-2017].
- [21] K.-E. Peiponen, J. A. Zeitler, and M. Kuwata-Gonokami, *Terahertz Spectroscopy and Imaging*, 1. Auflage. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [22] E. Bründermann, H.-W. Hübers, and M. F. Kimmitt, *Terahertz Techniques*, 1. Auflage. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [23] K. Sakai, *Terahertz Optoelectronics*, 1. Auflage. Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [24] P. U. Jepsen, D. G. Cooke, and M. Koch, "Terahertz spectroscopy and imaging - Modern techniques and applications," *Laser Photon. Rev.*, vol. 5, no. 1, pp. 124–166, 2011.
- [25] Y.-S. Lee, *Principles of Terahertz Science and Technology*, 1. Auflage. Springer Science+Business Media, LLC, 2008.
- [26] T. Kleine-Ostmann and T. Nagatsuma, "A Review on Terahertz Communications Research," *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves*, vol. 32, pp. 143–171, 2011.
- [27] H. Song and T. Nagatsuma, "Present and Future of Terahertz Communications," *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.*, vol. 1, no. 1, pp. 256–263, 2011.
- [28] J. Federici and L. Moeller, "Review of terahertz and subterahertz wireless communications," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, pp. 111101-1-111101–22, 2010.
- [29] K. Yamamoto, K. Tominaga, H. Sasakawa, A. Tamura, H. Murakami, H. Ohtake, and N. Sarukura, "Terahertz time-domain spectroscopy of amino acids and polypeptides," *Biophys. J. Biophys. Lett.*, vol. 89, no. 3, pp. L22–L24, 2005.
- [30] B. Fischer, M. Hoffmann, H. Helm, G. Modjesch, and P. U. Jepsen, "Chemical recognition in terahertz time-domain spectroscopy and imaging," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 7, pp. S246–S253, 2005.
- [31] C. Hwayeong, H. Yang, S. Lee, Y. Kim, and J. Son, "Terahertz molecular resonance of cancer DNA," *Nat. Publ. Gr.*, no. August, pp. 1–10, 2016.
- [32] A. D. Burnett, W. Fan, P. C. Upadhy, J. E. Cunningham, M. D. Hargreaves, T. Munshi, H. G. M. Edwards, E. H. Linfield, and a G. Davies, "Broadband terahertz time-domain spectroscopy of drugs-of-abuse and the use of principal component analysis," *Analyst*, vol. 134, pp. 1658–1668, 2009.
- [33] A. G. Davies, A. D. Burnett, W. Fan, E. H. Linfield, and J. E. Cunningham, "Terahertz spectroscopy of explosives and drugs," *Mater. Today*, vol. 11, no. 3, pp. 18–26, 2008.
- [34] Y. C. Shen, T. Lo, P. F. Taday, B. E. Cole, W. R. Tribe, and M. C. Kemp, "Detection and identification of explosives using terahertz pulsed spectroscopic imaging," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, pp. 241116-1-241116–3, 2005.
- [35] M. C. Kemp, P. F. Taday, B. E. Cole, J. A. Cluff, A. J. Fitzgerald, and W. R. Tribe,

- "Security applications of THz technology," *Proc. SPIE Terahertz Mil. Secur. Appl.*, vol. 5070, pp. 44–52, 2003.
- [36] J. F. Federici, B. Schulkin, F. Huang, D. Gary, R. Barat, F. Oliveira, and D. Zimdars, "THz imaging and sensing for security applications - explosives, weapons and drugs," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, pp. S266–S280, 2005.
- [37] P. F. Taday, "Applications of terahertz spectroscopy to pharmaceutical sciences," *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 362, pp. 351–363, 2004.
- [38] C. J. Strachan, T. Rades, D. a. Newnham, K. C. Gordon, M. Pepper, and P. F. Taday, "Using terahertz pulsed spectroscopy to study crystallinity of pharmaceutical materials," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 390, no. 1–3, pp. 20–24, 2004.
- [39] C. J. Strachan, P. F. Taday, D. A. Newnham, K. C. Gordon, J. A. Zeitler, M. Pepper, and T. Rades, "Using terahertz pulsed spectroscopy to quantify pharmaceutical polymorphism and crystallinity," *J. Pharm. Sci.*, vol. 94, no. 4, pp. 837–846, 2005.
- [40] A. J. Fitzgerald, B. E. Cole, and P. F. Taday, "Nondestructive Analysis of Tablet Coating Thicknesses Using Terahertz Pulsed Imaging," *J. Pharm.*, vol. 94, no. 1, pp. 177–183, 2005.
- [41] L. Tian, Q. Zhou, B. Jin, K. Zhao, S. Zhao, Y. Shi, and C. Zhang, "Optical property and spectroscopy studies on the selected lubricating oil in the terahertz range," *Sci. China, Ser. G Physics, Mech. Astron.*, vol. 52, no. 12, pp. 1938–1943, 2009.
- [42] A. M. Adbul-Munaim, M. Reuter, M. Koch, and D. G. Watson, "Distinguishing Gasoline Engine Oils of Different Viscosities Using Terahertz Time-Domain Spectroscopy," *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves*, 2015.
- [43] D. Banerjee, W. von Spiegel, M. D. Thomson, S. Schabel, and H. G. Roskos, "Diagnosing water content in paper by terahertz radiation," *Opt. Express*, vol. 16, no. 12, pp. 9060–9066, 2008.
- [44] T. Hattori, H. Kumon, and H. Tamazumi, "Terahertz spectroscopic characterization of paper," in *IRMMW-THz 2010 - 35th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2010.
- [45] S. F. Busch, T. Probst, L. Duschek, R. Wilk, M. Voitsch, F. Fender, P. Wallace, and M. Koch, "Inline Monitoring of Paper Thickness in an Industrial Setting," in *Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz), 2013 38th International Conference on*, 2013.
- [46] B. S.-Y. Ung, B. M. Fischer, B. W.-H. Ng, and D. Abbott, "Towards quality control of food using terahertz," vol. 6799, p. 67991E–67991E–4, 2007.
- [47] C. Jördens, F. Rutz, and M. Koch, "Quality Assurance of Chocolate Products with Terahertz Imaging," in *European Conference of Nondestructive Testing*, 2006.
- [48] K. Fukunaga, I. Hosako, Y. Kohdzuma, T. Koezuka, M. J. Kim, T. Ikari, and X. Du, "Terahertz analysis of an East Asian historical mural painting," *J. Eur. Opt. Soc.*, vol. 5, 2010.
- [49] M. Inuzuka, Y. Kouzuma, N. Sugioka, K. Fukunaga, and T. Tateishi, "Investigation of Layer Structure of the Takamatsuzuka Mural Paintings by Terahertz Imaging Technique," *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves*, vol. 38, pp. 380–389, 2017.

- [50] J. B. Jackson, J. Bowen, G. Walker, J. Labaune, G. Mourou, and M. Menu, "A Survey of Terahertz Application in Cultural Heritage Conservation Science," *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–12, 2011.
- [51] N. Born, D. Behringer, S. Liepelt, S. Beyer, M. Schwerdtfeger, B. Ziegenhagen, and M. Koch, "Monitoring Plant Drought Stress Response Using Terahertz Time-Domain Spectroscopy," *Plant Physiol.*, vol. 164, pp. 1571–1577, 2014.
- [52] R. Gente and M. Koch, "Monitoring leaf water content with THz and sub-THz waves," *Plant Methods*, vol. 11, p. 15, 2015.
- [53] B. Breitenstein, M. Scheller, M. K. Shakfa, T. Kinder, T. Müller-wirts, M. Koch, and D. Selmar, "Introducing terahertz technology into plant biology: A novel method to monitor changes in leaf water status," *J. Appl. Bot. Food Qual.*, vol. 84, pp. 158–161, 2011.
- [54] V. A. Bershtein and V. A. Ryzhov, "Far Infrared Spectroscopy of Polymers," *Adv. Polym. Sci.*, vol. 114, pp. 42–121, 1994.
- [55] G. W. Chantry, J. W. Fleming, P. M. Smith, M. Cudby, and H. a Willis, "Far infrared and millimeter-wave absorption spectra of some low-loss polymers," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 10, no. 4, pp. 473–477, 1971.
- [56] S. Wietzke, C. Jansen, C. Jördens, N. Krumbholz, N. Vieweg, M. Scheller, M. K. Shakfa, D. Romeike, T. Hochrein, M. Mikulics, and M. Koch, "Industrial applications of THz systems," *Proc. SPIE*, vol. 785, p. 738506–(1–13), 2009.
- [57] S. Wietzke, F. Rutz, and M. Koch, "Kunststoffe - Der Terahertz-Blick," *Kunststoffe*, vol. 5, pp. 52–56, 2007.
- [58] S. Wietzke, N. Krumbholz, N. Vieweg, M. Koch, T. Hochrein, K. Kretschmer, and M. Bastian, "Terahertz-Forschung begegnet Kunststofftechnik," *tm - Tech. Mess.*, vol. 75, no. 1, pp. 31–36, 2008.
- [59] S. Wietzke, C. Jansen, F. Rutz, D. M. Mittleman, and M. Koch, "Determination of additive content in polymeric compounds with terahertz time-domain spectroscopy," *Polym. Test.*, vol. 26, no. 5, pp. 614–618, 2007.
- [60] O. Peters, M. Schwerdtfeger, S. Wietzke, S. Sostmann, R. Scheunemann, R. Wilk, R. Holzwarth, M. Koch, and B. M. Fischer, "Terahertz spectroscopy for rubber production testing," *Polym. Test.*, vol. 32, pp. 932–936, Aug. 2013.
- [61] N. Vieweg, N. Krumbholz, T. Hasek, R. Wilk, V. Bartels, C. Keseberg, V. Pethukov, M. Mikulics, L. Wetenkamp, and M. Koch, "Fiber-coupled THz spectroscopy for monitoring polymeric compounding processes," *Proc. SPIE*, vol. 6616, p. 66163M1-66163M8, 2007.
- [62] J. Hauck, D. Stich, P. Heidemeyer, M. Bastian, and T. Hochrein, "Industrielle Prozesswanddickenmessung in der Kunststoffrohrextrusion mittels zeitaufgelöster Terahertz-Systeme," in *DGZfP-Jahrestagung 2013*, 2013.
- [63] C. Jördens, M. Scheller, M. Wichmann, M. Mikulics, K. Wiesauer, and M. Koch, "Terahertz birefringence for orientation analysis," *Appl. Opt.*, vol. 48, no. 11, pp. 2037–2044, 2009.
- [64] S. Katletz, M. Pfleger, P. Harald, M. Mikulics, N. Vieweg, O. Peters, B. Scherger, M.

- Scheller, M. Koch, K. Wiesauer, H. Pühringer, M. Mikulics, N. Vieweg, O. Peters, B. Scherger, M. Scheller, M. Koch, and K. Wiesauer, "Polarization sensitive terahertz imaging: detection of birefringence and optical axis," *Opt. Express*, vol. 20, no. 21, pp. 23025–35, 2012.
- [65] C. Jansen, S. Wietzke, H. Wang, M. Koch, and G. Zhao, "Terahertz spectroscopy on adhesive bonds," *Polym. Test.*, vol. 30, pp. 150–154, 2011.
- [66] D. Zhao, J. Ren, X. Qao, and L. Li, "Application of Terahertz Time-Domain Spectroscopy in nondestructive testing of adhesion quality," *Appl. Opt. Photonics China*, vol. 9674, p. 96741P–1–P7, 2015.
- [67] S. Wietzke, C. Jördens, N. Krumbholz, B. Baudrit, M. Bastian, and M. Koch, "Terahertz imaging: a new non-destructive technique for the quality control of weld joints," *J. Eur. Opt. Soc. Publ.*, vol. 2, pp. 2–6, 2007.
- [68] S. Wietzke, C. Jansen, M. Reuter, T. Jung, D. Kraft, S. Chatterjee, B. M. Fischer, and M. Koch, "Terahertz spectroscopy on polymers: A review of morphological studies," *J. Mol. Struct.*, vol. 1006, no. 1–3, pp. 41–51, 2011.
- [69] H. Hoshina, Y. Morisawa, H. Sato, A. Kamiya, I. Noda, Y. Ozaki, and C. Otani, "Higher order conformation of poly(3-hydroxyalkanoates) studied by terahertz time-domain spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 10, pp. 94–97, 2010.
- [70] H. Naito, Y. Ogawa, H. Hoshina, S. Sultana, and N. Kondo, "Analysis of intermolecular interaction of poly(N-isopropylacrylamide) solution with attenuated total reflectance terahertz spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 19, p. 191102, 2012.
- [71] H. Hoshina, S. Ishii, S. Yamamoto, Y. Morisawa, H. Sato, T. Uchiyama, Y. Ozaki, and C. Otani, "Terahertz Spectroscopy in Polymer Research: Assignment of Intermolecular Vibrational Modes and Structural Characterization of Poly(3-Hydroxybutyrate)," *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.*, vol. 3, no. 3, pp. 248–258, 2013.
- [72] S. Wietzke, C. Jansen, T. Jung, M. Reuter, B. Baudrit, M. Bastian, S. Chatterjee, and M. Koch, "Terahertz time-domain spectroscopy as a tool to monitor the glass transition in polymers," *Opt. Express*, vol. 17, no. 21, pp. 19006–19014, 2009.
- [73] A. Hoffknecht, D. Holtmannspötter, and A. Zweck, *Die Terahertz-Technologie und ihre möglichen Anwendungen*, 1. Auflage. Zukünftige Technologien Consulting der VDI Technologiezentrum GmbH, 2006.
- [74] R. E. Miles, X.-C. Zhang, H. Eisele, and A. Krotkus, *Terahertz Frequency Detection and Identification of Materials and Objects*, vol. 53, no. 9. Springer in cooperation with NATO Public Diplomacy Division, 2006.
- [75] B. Tieke, M. D. Lechner, K. Gehrke, and E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 5. Auflage. Springer Spektrum, 2014.
- [76] D. Braun, "Der lange Weg zum Makromolekül: Polymerforschung vor Hermann Staudinger," *Chemie Unserer Zeit*, vol. 46, no. 5, pp. 310–320, 2012.
- [77] G. Abts, *Kunststoff-Wissen für Einsteiger*, 3. Auflage. Carl Hanser Verlag, 2014.
- [78] P. Eyerer, T. Hirth, and P. Elsner, *Polymer Engineering - Technologien und Praxis*, 1.

- Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [79] PlasticsEurope - Association of Plastics Manufactures, "Plastics – the Facts 2016," *Plastics – the Facts 2016*, 2016. [Online]. Available: www.plasticseurope.de/informations. [Accessed: 20-Jul-2017].
 - [80] M. D. Lechner, K. Gehrke, and E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 4. Auflage. Birkhäuser, 2010.
 - [81] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band 1: Chemische Struktur und Synthesen*, 6. Auflage. WILEY-VCH, 1999.
 - [82] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, 6. Auflage. WILEY-VCH, 1999.
 - [83] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band 3: Industrielle Polymere und Synthesen*, 6. Auflage. WILEY-VCH, 1999.
 - [84] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band 4: Anwendungen von Polymeren*, 6. Auflage. WILEY-VCH, 1999.
 - [85] H. Domininghaus, *Kunststoffe*, 7. Auflage. Springer Berlin Heidelberg New York, 2008.
 - [86] G. Strobl, *The Physics of Polymers*, 1. Auflage. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
 - [87] C. Hopmann and W. Michaeli, *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*, 7. Auflage. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2015.
 - [88] C. Jaroschek, *Spritzgießen für Praktiker*, 3. Auflage. Carl Hanser Verlag GmbH & Co, 2013.
 - [89] H. Greif and A. Limper, *Technologie der Extrusion*, 1. Auflage. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2004.
 - [90] G. Habenicht, *Kleben*, 5. Auflage. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.
 - [91] C. Wrana, *Polymerphysik: Eine physikalische Beschreibung von Elastomeren und ihren anwendungsrelevanten Eigenschaften*, 1. Auflage. Springer Spektrum, 2014.
 - [92] C. Rauwendaal, *Polymer Extrusion*, 4. Auflage. Hanser Fachbuch, 2001.
 - [93] F. Ehrig, "MOLDING: POLYMER INJECTION," *Wiley Encycl. Compos.*, vol. 2, 2012.
 - [94] H. Domininghaus, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, 6. Auflage. Springer Berlin Heidelberg New York, 2005.
 - [95] D. Braun, H. Cherdrón, M. Rehahn, H. Ritter, and B. Voit, *Polymer synthesis: theory and practice*, 4. Auflage. Springer, 2005.
 - [96] R. J. J. Williams, *Epoxy Polymers*, 1. Auflage. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
 - [97] S. Sommer, T. Probst, E. Kraus, B. Baudrit, G. E. Town, and M. Koch, "Cure Monitoring of Two-Component Epoxy Adhesives by Terahertz Time-Domain Spectroscopy 1," *Polym. Sci. Ser. B*, vol. 58, no. 6, pp. 769–776, 2016.
 - [98] T. Probst, S. Sommer, A. Soltani, E. Kraus, B. Baudrit, G. E. Town, and M. Koch, "Monitoring the Polymerization of Two-Component Epoxy Adhesives Using a

- Terahertz Time Domain Reflection System," *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves*, vol. 36, no. 6, pp. 569–577, 2015.
- [99] S. Sommer, "Untersuchung von 2K-Epoxydharzklebstoffsystemen mittels THz-Spektroskopie," Philipps-Universität Marburg, 2013.
- [100] R. H. Baughman, "Solid-state Synthesis of Large Polymer Single Crystals," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 12, pp. 1511–1535, 1974.
- [101] G. Tammann, "Die isotherme Kristallisation oder Umwandlung gegebener Massen in Abhängigkeit von der Zeit," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 214, no. 4, pp. 407–413, 1933.
- [102] D. C. Bassett, F. C. Frank, and A. Keller, "Lamellae and their Organization in Melt-Crystallized Polymers [and Discussion]," *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, vol. 348, pp. 29–43, 1994.
- [103] L. Li, C. Chan, J. Li, K. Ng, K. Yeung, and L. Weng, "A Direct Observation of the Formation of Nuclei and the Development of Lamellae in Polymer Spherulites," *Macromolecules*, vol. 32, no. 24, pp. 8240–8242, 1999.
- [104] L. Bergmann and C. Schäfer, *Bergmann-Schäfer: Lehrbuch der Experimentalphysik - Band 6 (Optik)*, 9. Auflage. De Gruyter, 1993.
- [105] E. Hecht, *Optik*, 2. Auflage. ADDISON-WESLEY Publishing Company, 1989.
- [106] D. Meschede, *Optik, Licht und Laser*, 3. Auflage. Vieweg+Teubner Verlag, 2008.
- [107] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 8. Auflage. Springer Spektrum, 2015.
- [108] O.-A. Neumüller, *Römppps Chemie-Lexikon Teil 5 Pl-S*, 8. Auflage. Frank'sche Verlagshandlung, 1987.
- [109] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, and P. Trawiel, *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*, 2. Auflage. Carl Hanser Verlag, 2003.
- [110] A. Frick and C. Stern, *DSC-Prüfung in der Anwendung*, 1. Auflage. Carl Hanser Verlag, 2006.
- [111] C. Kittel, R. Borchardt, and S. Turowski, *Einführung in die Festkörperphysik*, 14. Auflag. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2006.
- [112] N. W. Ashcroft and D. N. Mermin, *Festkörperphysik*, 4. Auflage. De Gruyter Oldenbourg, 2012.
- [113] Y. Long, R. A. Shanks, and Z. H. Stachurski, "Kinetics of polymer crystallisation," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 20, no. 4, pp. 651–701, 1995.
- [114] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. I General Theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 12, p. 1103, 1939.
- [115] R. M. R. Wellen and M. S. Rabello, "The kinetics of isothermal cold crystallization and tensile properties of poly(ethylene terephthalate)," *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 23, pp. 6099–6104, 2005.
- [116] T. Ozawa, "Kinetics of non-isothermal crystallization," *Polymer (Guildf.)*, vol. 12, no. 3, pp. 150–158, 1971.

- [117] M. Rabello and J. White, "Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene — II. Re-crystallization of degraded molecules," *Polymer (Guildf.)*, vol. 38, no. 26, pp. 6389–6399, 1997.
- [118] X. . Lu and J. . Hay, "Isothermal crystallization kinetics and melting behaviour of poly(ethylene terephthalate)," *Polymer (Guildf.)*, vol. 42, no. 23, pp. 9423–9431, 2001.
- [119] S. Liu, Y. Yu, Y. Cui, H. Zhang, and Z. Mo, "Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of nylon-11," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 70, pp. 2371–2380, 1998.
- [120] R. Androsch, M. Laura, D. Lorenzo, C. Schick, and B. Wunderlich, "Mesophases in polyethylene, polypropylene, and poly(1-butene)," *Polymer (Guildf.)*, vol. 51, no. 21, pp. 4639–4662, 2010.
- [121] D. Mileva, R. Androsch, E. Zhuravlev, C. Schick, and B. Wunderlich, "Homogeneous nucleation and mesophase formation in glassy isotactic polypropylene," *Polymer (Guildf.)*, vol. 53, no. 2, pp. 277–282, 2012.
- [122] K. Krekeler and G. Wick, *Polyvinylchlorid – Herstellung, Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung - Teil 2*, 1. Auflage. Hanser Verlag, 1963.
- [123] M. Reuter, "Eigenschaften thermotroper Flüssigkristalle im Terahertz-Frequenzbereich," Philipps-Universität Marburg, 2015.
- [124] G. E. Welsh, D. J. Blundell, and A. H. Windle, "Transient mesophase on drawing polymers based on polyethylene terephthalate (PET) and polyethylene naphthoate (PEN)," *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 20, pp. 5225–5240, 2000.
- [125] M. Yokouchi, Y. Sakakibara, Y. Chatani, H. Tadokoro, T. Tanaka, and K. Yoda, "Structures of Two Crystalline Forms of Poly(butylene terephthalate) and Reversible Transition between Them by Mechanical Deformation," *Macromolecules*, vol. 9, no. 2, pp. 266–273, 1976.
- [126] J. H. Gibbs and E. A. DiMarzio, "Nature of the Glass Transition and the Glassy State," *J. Chem. Phys.*, vol. 28, no. 3, pp. 373–383, 1958.
- [127] B. Wunderlich, *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, 1. Auflage. Springer Berlin Heidelberg New York, 2005.
- [128] D. Turnbull Cohen, Morrel H., "Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition," *J. Chem. Phys.*, vol. 34, no. 1, pp. 120–125, 1961.
- [129] S. Kästner, "Zur Theorie der Volumenrelaxation der amorphen Polymeren," *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polym.*, vol. 206, no. 2, pp. 143–147, 1965.
- [130] G. W. Ehrenstein and S. Pongratz, *Beständigkeit von Kunststoffen*, 1. Auflage. HANSER, 2007.
- [131] M. Gordon and J. S. Taylor, "Ideal Copolymers and the Second-Order Transitions of Synthetic Rubbers. I. Non-Crystalline Copolymers," *J. Appl. Chem.*, vol. 2, pp. 493–500, 1952.
- [132] M. Goldstein, "Glass Temperature Mixing Relations and Thermodynamics," *Macromolecules*, vol. 18, pp. 277–280, 1985.

- [133] P. R. Couchman, "The Composition-Dependent Glass Transition: Relations Between Temperature, Pressure, and Composition," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 24, no. 2, pp. 135–143, 1984.
- [134] P. R. Couchman, "The Glass Transition of Compatible Blends," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 27, no. 9, pp. 618–621, 1987.
- [135] K.-M. Schellerer, T. Kufner, O. Medien, and E. Vogel, "Polyvinylchlorid (PVC)," *Kunststoffe*, vol. 10, pp. 48–52, 2016.
- [136] H. Pohle, *PVC und Umwelt*, 1. Auflage. Springer Berlin Heidelberg, 1997.
- [137] L. Audouin, B. Dalle, G. Metzger, and J. Verdu, "Thermal aging of plasticized PVC. I. Weight loss kinetics in the PVC-Didecylphthalate System," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 45, no. 12, pp. 2091–2096, 1992.
- [138] S. Pongratz, "Alterung von Kunststoffen während der Verarbeitung und im Gebrauch," Universität Erlangen, Technische Fakultät, 2000.
- [139] M. Schubnell, "Bestimmung der Kristallinität bei Polymeren aus DSC-Messungen," *UserCom*, no. 1, pp. 12–13, 2001.
- [140] Deutsche-Norm, *DIN EN ISO 11357-2 Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 2: Bestimmung der Glasübergangstemperatur und der Glasübergangsstufenhöhe*. 2014.
- [141] Deutsche-Norm, *DIN EN ISO 11357-1 Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 1: Allgemeine Grundlagen*. 2017.
- [142] A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, J. Albuerne, and A. J. Müller, "DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: Guidelines to avoid common problems," *Polym. Test.*, vol. 26, no. 2, pp. 222–231, 2007.
- [143] D. Mittleman, *Sensing with terahertz radiation*, 1. Auflage. Springer, 2003.
- [144] M. Tonouchi, "Cutting-edge terahertz technology," *Nat. Photonics*, vol. 1, pp. 97–105, 2007.
- [145] G. Inzelt, *Conducting Polymers*, 1. Auflage. Springer, 2008.
- [146] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 3 - Elektrodynamik*, 10. Auflag. Berlin, Heidelberg, 2005.
- [147] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, 5. Auflage. De Gruyter, 2014.
- [148] C. A. Balanis, *Advanced engineering Electromagnetics*, 1. Auflage. WILEY, 1938.
- [149] I.-T. Ellen and W. von Münch, *Werkstoffe der Elektrotechnik*, 1. Auflage. Springer Vieweg, 2004.
- [150] J. Heintze and P. Bock, *Lehrbuch zur Experimentalphysik Band 3: Elektrizität und Magnetismus*, 1. Auflage. Springer Spektrum, 2016.
- [151] W. Kowalsky, *Dielektrische Werkstoffe der Elektronik und Photonik*, 1. Auflage. Teubner-Studienbücher, 1993.
- [152] G. Strobl, *Physik kondensierter Materie*, 1. Auflage. Springer, 2002.

- [153] M. J. E. Golay, "Theoretical consideration in heat and infra-red detection, with particular reference to the pneumatic detector," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 18, no. 5, pp. 347–356, 1947.
- [154] E. Bründermann, H.-W. Hübers, and M. F. Kimmitt, *Terahertz Techniques*, 1. Auflage. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [155] A. Roggenbuck, H. Schmitz, A. Deninger, I. C. Cámara Mayorga, J. Hemberger, R. Güsten, and M. Grüninger, "Coherent broadband continuous-wave terahertz spectroscopy on solid-state samples," *New J. Phys.*, vol. 12, 2010.
- [156] S. Verghese, K. A. McIntosh, S. Calawa, W. F. Dinatale, E. K. Duerr, and K. A. Molvar, "Generation and detection of coherent terahertz waves using two photomixers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 26, pp. 3824–3826, 1998.
- [157] B. Ferguson and X.-C. Zhang, "Materials for terahertz science and technology," *Nat. Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 26–33, 2002.
- [158] N. Karpowicz, H. Zhong, J. Xu, K.-I. Lin, J.-S. Hwang, and X. X.-C. Zhang, "Comparison between pulsed terahertz time-domain imaging and continuous wave terahertz imaging," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 7, pp. S293–S299, 2005.
- [159] D. Stanze, "Komponenten und Systeme zur Dauerstrich - THz - Spektroskopie auf Basis optischer Telekommunikationstechnologien," Ruhr-Universität Bochum, 2014.
- [160] K. Baaske, "Zerstörungsfreie Prüfung von faserverstärkten Kunststoffen mit der Dauerstrich THz-Spektroskopie," Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2011.
- [161] N. Vieweg, B. M. Fischer, M. Reuter, P. Kula, R. Dabrowski, M. A. Celik, G. Frenking, M. Koch, and P. U. Jepsen, "Ultrabroadband terahertz spectroscopy of a liquid crystal," *Opt. Express*, vol. 20, no. 27, pp. 28249–56, 2012.
- [162] J. H. Booske, R. J. Dobbs, C. D. Joye, C. L. Kory, G. R. Neil, G. S. Park, J. Park, and R. J. Temkin, "Vacuum electronic high power terahertz sources," *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.*, vol. 1, no. 1, pp. 54–75, 2011.
- [163] N. M. Burford and M. O. El-Shenawee, "Review of terahertz photoconductive antenna technology," *Opt. Eng.*, vol. 56, no. 1, pp. 10901-1-10901–20, 2017.
- [164] B. Globisch, "Photoconductive Terahertz Emitters and Detectors for the Operation with 1550 nm Pulsed Fiber Lasers," Philips-Universität Marburg, 2017.
- [165] N. Vieweg, M. Mikulics, M. Scheller, K. Ezdi, R. Wilk, H. W. Hübers, and M. Koch, "Impact of the contact metallization on the performance of photoconductive THz antennas," *Opt. Express*, vol. 16, no. 24, pp. 19695–19705, 2008.
- [166] R. Yano, H. Gotoh, Y. Hirayama, S. Miyashita, Y. Kadoya, and T. Hattori, "Terahertz wave detection performance of photoconductive antennas: Role of antenna structure and gate pulse intensity," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 10, 2005.
- [167] J. C. Maxwell, "A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field," *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 155, pp. 459–512, 1865.
- [168] P. U. Jepsen, R. H. Jacobsen, and S. R. Keiding, "Generation and detection of terahertz pulses from biased semiconductor antennas," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 13,

- no. 11, pp. 2424–2436, 1996.
- [169] G. Segschneider, F. Jacob, T. Löffler, H. Roskos, S. Tautz, P. Kiesel, and G. Döhler, “Free-carrier dynamics in low-temperature-grown GaAs at high excitation densities investigated by time-domain terahertz spectroscopy,” *Physical Review B*, vol. 65, no. 12, pp. 1–6, 2002.
 - [170] H. Němec, A. Pashkin, P. Kužel, M. Khazan, S. Schnüll, and I. Wilke, “Carrier dynamics in low-temperature grown GaAs studied by terahertz emission spectroscopy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 3, pp. 1303–1306, 2001.
 - [171] M. Mittendorff, M. Xu, R. J. B. Dietz, H. Künzel, B. Sartorius, H. Schneider, M. Helm, and S. Winnerl, “Large area photoconductive terahertz emitter for 1.55 μm excitation based on an InGaAs heterostructure,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 21, p. 214007, 2013.
 - [172] N. Krumbholz, “Fasergekoppelte Terahertz-Zeitbereichspektrometer: Entwicklung und Anwendung,” Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2010.
 - [173] C. Jördens, “Einsatz und Optimierung von Terahertz-Systemen in der zerstörungsfreien Messtechnik,” Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2009.
 - [174] R. J. B. Dietz, B. Globisch, H. Roehle, D. Stanze, T. Göbel, and M. Schell, “Influence and adjustment of carrier lifetimes in InGaAs/InAlAs photoconductive pulsed terahertz detectors : 6 THz bandwidth and 90dB dynamic range,” *Opt. Lett.*, vol. 22, no. 16, pp. 615–623, 2014.
 - [175] B. Globisch, R. J. B. Dietz, R. B. Kohlhaas, T. Göbel, M. Schell, D. Alcer, M. Semtsiv, and W. T. Masselink, “Iron doped InGaAs: Competitive THz emitters and detectors fabricated from the same photoconductor,” *J. Appl. Phys.*, vol. 121, no. 5, p. 53102, 2017.
 - [176] S. Busch, “Quasioptische Terahertz-Bauelemente,” Ruhr-Universität Bochum, 2016.
 - [177] M. Weidenbach, D. Jahn, A. Rehn, S. F. Busch, F. Beltrán-Mejía, J. C. Balzer, and M. Koch, “3D printed dielectric rectangular waveguides, splitters and couplers for 120 GHz,” *Opt. Express*, vol. 24, no. 25, pp. 28968–28976, 2016.
 - [178] J. Hauck, S. Kremling, D. Stich, P. Heidemeyer, M. Bastian, and T. Hochrein, “Prüfung von Kunststoffbauteilen mittels Terahertz-Technologie: Der Weg von der Transmissions- zur Reflexionsanordnung,” in *DGZfP-Jahrestagung 2014*, 2014.
 - [179] N. Krumbholz, M. Schwerdtfeger, T. Hasek, B. Scherger, and M. Koch, “A fiberstretcher operating as an optical delay line in a fiber-coupled THz spectrometer,” in *33rd International Conference on Infrared and Millimeter Waves and the 16th International Conference on Terahertz Electronics*, 2008.
 - [180] R. T. Hall and J. M. Dowling, “Pure Rotational Spectrum of Water Vapor Pure Rotational Spectrum of Water Vapor,” vol. 2454, 1967.
 - [181] M. Exter, C. Fattinger, and D. Grischkowsky, “Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor,” *Opt. Lett.*, vol. 14, no. 20, pp. 1128–1130, 1989.

- [182] H. Haken and H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, 5. Auflage. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [183] T. Butz, *Fouriertransformation für Fußgänger*, 6. Auflage. Vieweg+Teubner Verlag, 2008.
- [184] A. Quarteroni and F. Saleri, *Wissenschaftliches Rechnen mit MATLAB*, 1. Auflage. Springer Berlin Heidelberg New York, 2005.
- [185] OriginLab, “Getting Started.” [Online]. Available: <http://www.originlab.de>. [Accessed: 25-Apr-2017].
- [186] LyTera, “TeraLyzer.” [Online]. Available: <http://www.lytera.com/>. [Accessed: 25-Apr-2017].
- [187] P. A. R. Ade, A. E. Costley, C. T. Cunningham, C. L. Mok, G. F. Neill, and T. J. Parker, “Free-standing grids wound from 5 μm diameter wire for spectroscopy at far-infrared wavelengths,” *Infrared Phys.*, vol. 19, pp. 599–601, 1979.
- [188] A. E. Costley, K. H. Hursey, G. F. Neill, and J. M. Ward, “Free-standing fine-wire grids: Their manufacture, performance, and use at millimeter and submillimeter wavelengths,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 67, no. 7, pp. 979–981, 1977.
- [189] N. Vieweg, “Eigenschaften und Anwendungen von Flüssigkristallen im Terahertz-Frequenzbereich,” Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2011.
- [190] P. Jepsen and B. Fischer, “Dynamic range in terahertz time-domain transmission and reflection spectroscopy,” *Opt. Lett.*, vol. 30, no. 1, p. 29, 2005.
- [191] I. Pupeza, R. Wilk, and M. Koch, “Highly accurate optical material parameter determination with THz time-domain spectroscopy,” *Opt. Express*, vol. 15, no. 7, p. 4335, 2007.
- [192] M. Scheller, C. Jansen, and M. Koch, “Analyzing sub-100- μm samples with transmission terahertz time domain spectroscopy,” *Opt. Commun.*, vol. 282, pp. 1304–1306, 2009.
- [193] M. Scheller, “Data extraction from terahertz time domain spectroscopy measurements,” *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, vol. 35, no. 8, pp. 638–648, 2014.
- [194] M. A. Scheller, “Erzeugung und Nachweis von Terahertz- Strahlung unter Verwendung von Multimode-Lasersystemen,” Philipps-Universität Marburg, 2011.
- [195] W. Withayachumnankul, B. M. Fischer, and D. Abbott, “Material thickness optimization for transmission-mode terahertz time-domain spectroscopy,” *Opt. Express*, vol. 16, no. 10, pp. 7382–7396, 2008.
- [196] H. Namkung, J. Kim, H. Chung, and M. A. Arnold, “Impact of pellet thickness on quantitative terahertz spectroscopy of solid samples in a polyethylene matrix,” *Anal. Chem.*, vol. 85, pp. 3674–3681, 2013.
- [197] J. Vázquez-Cabo, P. Chamorro-Posada, F. J. Fraile-Peláez, Ó. Rubiños-López, J. M. López-Santos, and P. Martín-Ramos, “Windowing of THz time-domain spectroscopy signals: A study based on lactose,” *Opt. Commun.*, vol. 366, pp. 386–396, 2015.

- [198] L. Dümbgen, *Einführung in die Statistik*, 1. Auflage. Birkhäuser, 2015.
- [199] E. Cramer and U. Kamps, *Grundlagen der Wahrscheinlichkeitsrechnung und Statistik*, 4. Auflage. Springer Spektrum, 2017.
- [200] P. Y. Han, M. Tani, M. Usami, S. Kono, R. Kersting, and X. C. Zhang, "A direct comparison between terahertz time-domain spectroscopy and far-infrared Fourier transform spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 4, pp. 2357–2359, 2001.
- [201] J. B. Lambert and H. Marsmann, *Spektroskopie: Strukturaufklärung in der organischen Chemie*, 2. Auflage. Pearson Studium, 2012.
- [202] S. Krimm, "Infrared spectra of high polymers," *Fortschritte der Hochpolym.*, vol. 2, no. 1, pp. 51–172, 1960.
- [203] B. M. Fischer, "Broadband THz time-Domain Spectroscopy of Biomolecules," Albert-Ludwig-Universität Freiburg im Breisgau, 2005.
- [204] B. M. Fischer, M. Walther, and P. Uhd Jepsen, "Far-infrared vibrational modes of DNA components studied by terahertz time-domain spectroscopy," *Phys. Med. Biol.*, vol. 47, no. 21, pp. 3807–3814, 2002.
- [205] Y. Hu, P. Huang, L. Guo, X. Wang, and C. Zhang, "Terahertz spectroscopic investigations of explosives," *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.*, vol. 359, pp. 728–732, 2006.
- [206] P. Schwarzmann, *Thermoformen in der Praxis*, 3. Auflage. Carl Hanser Verlag, 2016.
- [207] M. Naftaly, A. P. Foulds, R. E. Miles, and A. G. Davies, "Terahertz transmission spectroscopy of nonpolar materials and relationship with composition and properties," *Int. J. Infrared Millimeter Waves*, vol. 26, no. 1, pp. 55–64, 2005.
- [208] M. Naftaly and R. E. Miles, "Terahertz time-domain spectroscopy for material characterization," *Proc. IEEE*, vol. 95, no. 8, pp. 1658–1665, 2007.
- [209] M. N. Afsar, "Precision Dielectric Measurements of Nonpolar Polymers in the Millimeter Wavelength Range," *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 33, no. 12, pp. 1410–1415, 1985.
- [210] A. J. Bur, "Dielectric properties of polymers at microwave frequencies: a review," *Polymer (Guildf)*, vol. 26, no. 7, pp. 963–977, 1985.
- [211] J. R. Birch and K. F. A. N. Ping, "Temperature Dependence of the Fir Optical Constants of Low Density Polyethylene," *Infrared Phys. Technol.*, vol. 36, no. 3, pp. 673–677, 1995.
- [212] M. I. Bank and S. Krimm, "Lattice-frequency studies of crystalline and fold structure in polyethylene," *J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 11, pp. 4951–4958, 1968.
- [213] M. Tasumi and S. Krimm, "Crystal Vibrations of Polyethylene," *J. Chem. Phys.*, vol. 46, no. 2, pp. 755–766, 1967.
- [214] M. Kobayashi, K. Tashiro, and H. Tadokoro, "Molecular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly(vinylidene fluoride)," *Macromolecules*, vol. 8, no. 2, pp. 158–171, 1975.
- [215] M. Latour and R. L. Moreira, "Submillimeter Infrared Absorption and Chain Conformations of Poly(vinylidene fluoride) and Copolymers. I. Crystalline and

- Amorphous Contributions," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 25, pp. 1913–1921, 1987.
- [216] M. Latour and R. L. Moreira, "Submillimeter Infrared Absorption and Chain Conformations of Poly(vinylidene fluoride) and Copolymers. II. Phase Transition Analysis," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 25, pp. 1913–1921, 1987.
- [217] J. F. Rabolt, "Low frequency vibrations in polyvinylidene fluoride (form II)," *J. Chem. Phys.*, vol. 59, no. 7, p. 3710, 1973.
- [218] G. W. Chantry, J. W. Fleming, E. A. Nicol, H. A. Willis, M. E. A. Cudby, and F. J. Boerio, "The far infra-red spectrum of crystalline polytetrafluoroethylene," *Polymer (Guildf.)*, vol. 15, no. 2, pp. 69–73, 1974.
- [219] G. W. Chantry, E. A. Nicol, R. G. Jones, H. A. Willis, and M. E. A. Cudby, "On the vibrational assignment problem for polytetrafluoroethylene: 1. The far infra-red spectrum," *Polymer (Guildf.)*, vol. 18, pp. 37–41, 1977.
- [220] M. J. Hannon, "Vibrational Analysis of Polytetrafluoroethylene," *J. Chem. Phys.*, vol. 50, no. 7, p. 2829, 1969.
- [221] S. Wietzke, "Terahertz-Zeitbereichsspektroskopie: zerstörungsfreies Messverfahren zur Polymeranalytik und Kunststoffbauteilprüfung," Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2011.
- [222] V. A. Bershtein and V. A. Ryzhov, "Relationship between molecular characteristics of polymers and parameters of far-infrared spectra," *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, vol. 23, no. 2, pp. 271–287, 1984.
- [223] V. Hoffmann, W. Frank, and W. Zeil, "Optische Konstanten von Polymeren im Submillimeterbereich," *Kolloid-Zeitschrift Zeitschrift für Polym.*, vol. 241, pp. 1044–1050, 1970.
- [224] C. S. Nie, F. Kremer, a. Poglitsch, G. Bechtold, and L. Genzel, "Picosecond relaxations in hydrated polyamide-6 observed by millimeter-wave spectroscopy," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 23, no. 6, pp. 1247–1254, 1985.
- [225] H. Suzuki, S. Ishii, C. Otani, and H. Hoshina, "Low-frequency vibrations of polyamide-6 as a function of temperature and thermal history investigated by terahertz absorption spectroscopy," *Eur. Polym. J.*, vol. 67, pp. 284–291, 2015.
- [226] S. F. Busch, M. Weidenbach, J. C. Balzer, and M. Koch, "THz Optics 3D Printed with TOPAS," *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves*, vol. 53, pp. 1–5, 2015.
- [227] M. Wichmann, A. S. Mondol, N. Kocic, S. Lippert, T. Probst, M. Schwerdtfeger, S. Schumann, T. Hochrein, P. Heidemeyer, M. Bastian, G. Bastian, and M. Koch, "Terahertz plastic compound lenses," *Appl. Opt.*, vol. 52, pp. 4186–91, 2013.
- [228] S. F. Busch, M. Weidenbach, M. Fey, F. Schäfer, T. Probst, and M. Koch, "Optical Properties of 3D Printable Plastics in the THz Regime and their Application for 3D Printed THz Optics," *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves*, vol. 35, no. 12, pp. 993–997, 2014.
- [229] V. Hoffmann, B. Heise, and W. Frank, "Phononenanregung im Submillimetergebiet in amorphem und teilkristallinem Polyäthylenterephthalat," *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polym.*, vol. 247, pp. 795–800, 1971.

- [230] W. Frank and D. Knaupp, "The Absorption Spectra of Poly(ethyleneterephthalat) in the Far Infrared Region - A Model of Interpretation," *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, vol. 79, no. 11, pp. 1041–1044, 1975.
- [231] W. F. . Frank, W. Strohmeier, and M. . Hallensleben, "Far infra-red absorption spectra of undeuterated and deuterated poly(ethylene terephthalate)," *Polymer (Guildf.)*, vol. 22, pp. 615–618, 1981.
- [232] G. Lachenal, "Characterization of Poly(Ethylene Terephthalate) Using Near and Far FTIR Spectroscopy," *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, vol. 3, no. 2, pp. 145–158, 1997.
- [233] S. Wietzke, M. Reuter, N. Nestle, E. Klimov, U. Zadok, B. M. Fischer, and M. Koch, "Analyzing morphology and thermal history of polybutylene terephthalate by THz time-domain spectroscopy," *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves*, vol. 32, no. 7, pp. 952–959, 2011.
- [234] R. D. P. Daubeny and C. W. Bunn, "The Crystal Structure of Polyethylene Terephthalate," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 226, no. 1167, pp. 531–542, 1954.
- [235] S. R. Jain and S. Walker, "Far-Infrared Absorption of Some Organic Liquids," *J. Phys. Chem.*, vol. 75, no. 19, pp. 2942–2947, 1971.
- [236] S. K. Garg, J. E. Bertie, H. Klip, and C. P. Smyth, "Dielectric Relaxation, Far-Infrared Absorption, and Intermolecular Forces in Nonpolar Liquids," *J. Chem. Phys.*, vol. 49, no. 6, p. 2551, 1968.
- [237] J. E. Pedersen and S. R. Keiding, "Thz Time-Domain Spectroscopy of Nonpolar Liquids," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 28, no. 10, pp. 2518–2522, 1992.
- [238] J. P. Laib and D. M. Mittleman, "Temperature-dependent terahertz spectroscopy of liquid n-alkanes," *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves*, vol. 31, pp. 1015–1021, 2010.
- [239] J. P. Laib, D. V. Nickel, and D. M. Mittleman, "Terahertz vibrational modes induced by heterogeneous nucleation in n-alkanes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 493, no. 4–6, pp. 279–282, 2010.
- [240] G. J. Evans, J. K. Moscicki, and M. W. Evans, "The Poley absorption in liquid crystals," *J. Mol. Liq.*, vol. 32, no. 2, pp. 149–160, 1986.
- [241] J. P. Poley, "Microwave dispersion of some polar liquids," *Appl. Sci. Res.*, vol. 4, no. 1, pp. 337–387, 1955.
- [242] G. Menges, E. Haberstroh, W. Michaeli, and E. Schmachtenberg, *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe*, 6. Auflage. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2011.
- [243] *DIN EN ISO 527-2: Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen*. 2012.
- [244] C. Jördens, M. Scheller, S. Wietzke, D. Romeike, C. Jansen, T. Zentgraf, K. Wiesauer, V. Reisecker, and M. Koch, "Terahertz spectroscopy to study the orientation of glass fibres in reinforced plastics," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 3, pp. 472–477, 2010.
- [245] A. Limper, *Verfahrenstechnik der Thermoplastextrusion*, 1. Auflage. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2012.

- [246] A. Körber, "Verfahrenstechnische Analyse und Optimierung des molekularen Orientierungswinkels von biaxial verstreckten Poly(ethylenterephthalat) - Folienbahnen," Technische Universität München, 2013.
- [247] C. J. Heffelfinger, "A Survey of Film Processing illustrated with Poly(Ethylene Terephthalate)," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 18, no. 15, 1978.
- [248] C. R. Desper, "Structure and properties of extruded polyethylene film," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 13, pp. 169–191, 1969.
- [249] C. J. Heffelfinger and P. G. Schmidt, "Structure and Properties of Oriented Poly(ethylene Terephthalate) Films," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 9, pp. 2661–2680, 1965.
- [250] A. Ajji, J. Guèvremont, K. C. Cole, and M. M. Dumoulin, "Orientation and structure of drawn poly(ethylene terephthalate)," *Polymer (Guildf)*, vol. 37, no. 16, pp. 3707–3714, 1996.
- [251] M. Scheller, C. Jördens, and M. Koch, "Terahertz form birefringence.," *Opt. Express*, vol. 18, no. 10, pp. 10137–10142, 2010.
- [252] F. Rutz, T. Hasek, M. Koch, H. Richter, and U. Ewert, "Terahertz birefringence of liquid crystal polymers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 22, pp. 2–5, 2006.
- [253] K. Wiesauer and C. Jördens, "Recent advances in birefringence studies at THz frequencies," *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves*, vol. 34, no. 11, pp. 663–681, 2013.
- [254] W. Retting, "Mehrachsigige Orientierungszustände und mechanische Eigenschaften hochpolymerer Werkstoffe," *Colloid Polym. Sciene*, vol. 259, pp. 52–72, 1981.
- [255] R. Mody, E. A. Lofgren, and S. A. Jabarin, "Shrinkage Behavior of Oriented Poly(Ethylene Terephthalate)," *J. Plast. Film Sheeting*, vol. 17, pp. 152–163, 2001.
- [256] P. M. Pakhomov, M. Shabygin, V. A. Tsaplin, S. A. Baranova, and Z. P. Vysotskaya, "The Molecular Mechanism of Shrinkage of Polyethylene Terephthalate," *Polym. Sci. U.S.S.R.*, vol. 25, no. 3, pp. 672–679, 1983.
- [257] R. A. Huijts and S. M. Peterst, "The relation between molecular orientation and birefringence in PET and PEN fibres," *Polymers (Basel)*, vol. 35, no. 14, pp. 3119–3121, 1994.
- [258] Y. Vordermann, F. Ehrig, and J. Kunz, "Probekörperdicke beeinflusst mechanische Eigenschaften," *Kunststoffe*, vol. 9, pp. 170–174, 2013.
- [259] M. R. Kantz, H. D. Newman, and F. H. Stigale, "The skin-core morphology and structure-property relationships in injection-molded polypropylene," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, pp. 1249–1260, 1972.
- [260] S. Nashima, O. Morikawa, K. Takata, and M. Hangyo, "Measurement of optical properties of highly doped silicon by terahertz time domain reflection spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 24, pp. 3923–3925, 2001.
- [261] S. S. Katti and M. Schultz, "The microstructure of injection-molded semicrystalline polymers: A review," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 22, no. 16, pp. 1001–1017, 1982.
- [262] H. Hoshina, S. Ishii, Y. Morisawa, H. Sato, I. Noda, Y. Ozaki, and C. Otani,

- "Isothermal crystallization of poly(3-hydroxybutylate) studied by terahertz two-dimensional correlation spectroscopy," *IRMMW-THz 2011 - 36th Int. Conf. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves*, vol. 11907, no. May 2015, pp. 10–13, 2011.
- [263] H. Hoshina, Y. Morisawa, H. Sato, H. Minamide, I. Noda, Y. Ozaki, and C. Otani, "Polarization and temperature dependent spectra of poly(3-hydroxyalkanoate)s measured at terahertz frequencies," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 20, p. 9173, 2011.
- [264] H. Li, H. Ye, and Y. Yang, "Characterizing polymorphism and crystal transformation of polylactide by terahertz time-domain spectroscopy," *Polym. Test.*, vol. 57, pp. 52–57, 2017.
- [265] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. II Transformation - Time Relations for Random Distribution of Nuclei Distribution of nanoscale nuclei in the amorphous dome of a phase change random access memory Kinetics of Phase Change . II Transformation-Time Relations for R," *J. Chem. Phys.*, vol. 8, pp. 212–224, 1940.
- [266] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. III Granulation, Phase Change, and Microstructure," *J. Chem. Phys.*, vol. 9, pp. 177–184, 1941.
- [267] B. Wunderlich, "Theory of Cold Crystallization of High Polymers," *J. Chem. Phys.*, vol. 29, no. 1958, p. 1395, 1958.
- [268] S. a. Jabarin, "Crystallization kinetics of polyethylene terephthalate. I. Isothermal crystallization from the melt," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 1, pp. 85–96, 1987.
- [269] S. A. Jabarin, "Crystallization Kinetics of PolyethyleneTerephthalat. II. Dynamic Crystallization of PET," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 34, pp. 97–102, 1987.
- [270] N. W. Hayes, N. W. Hayes, G. Beamson, G. Beamson, D. T. Clark, D. T. Clark, D. S.-L. Law, D. S.-L. Law, R. Raval, and R. Raval, "Crystallisation of PET from the amorphous state: Observation of different rates for surface and bulk using XPS and FTIR," *Surf. Interface Anal.*, vol. 24, no. April, pp. 723–728, 1996.
- [271] P.-D. Hong, W.-T. Chung, and C.-F. Hsu, "Crystallization kinetics and morphology of poly (trimethylene terephthalate)," *Polymer (Guildf.)*, vol. 43, pp. 3335–3343, 2002.
- [272] V. E. Reinsch and L. Rebenfeld, "Crystallization of Poly (ethylene terephthalate)/ Polycarbonate Blends. I . Unreinforced Systems," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 59, pp. 1913–1927, 1996.
- [273] T. Raidt, R. Hoeher, F. Katzenberg, and J. C. Tiller, "Chemical cross-linking of polypropylenes towards new shape memory polymers," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 36, no. 8, pp. 744–749, 2015.
- [274] R. Hoeher, T. Raidt, M. Rose, F. Katzenberg, and J. C. Tiller, "Recoverable strain storage capacity of shape memory polyethylene," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 51, no. 13, pp. 1033–1040, 2013.
- [275] R. Hoeher, T. Raidt, C. Krumm, M. Meuris, F. Katzenberg, and J. C. Tiller, "Tunable multiple-shape memory polyethylene blends," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 214, no. 23, pp. 2725–2732, 2013.
- [276] R. Piesiewicz, C. Jansen, S. Wietzke, D. Mittleman, M. Koch, and T. Kürner,

- "Properties of building and plastic materials in the THz range," *Int. J. Infrared Millimeter Waves*, vol. 28, no. 5, pp. 363–371, 2007.
- [277] S. Sommer, T. Raidt, B. M. Fischer, F. Katzenberg, J. C. Tiller, and M. Koch, "THz-Spectroscopy on High Density Polyethylene with Different Crystallinity," *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves*, vol. 37, no. 2, pp. 189–197, 2016.
- [278] S. Wietzke, C. Jansen, M. Reuter, T. Jung, J. Hehl, D. Kraft, S. Chatterjee, A. Greiner, and M. Koch, "Thermomorphological study of the terahertz lattice modes in polyvinylidene fluoride and high-density polyethylene," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 2010, pp. 9–12, 2010.
- [279] B. M. Fischer, S. Wietzke, M. Reuter, N. Nestle, E. Klimov, and M. Koch, "Morphological analyses of polybutylene terephthalate by terahertz time-domain spectroscopy," in *IRMMW-THz 2011 - 36th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2011.
- [280] J. Guo and K. A. Narh, "Simplified Model of Stress-Induced Crystallization Kinetics of Polymers," *Adv. Polym. Technol.*, vol. 21, no. 3, pp. 214–222, 2002.
- [281] A. Misra and R. S. Stein, "Stress-Induced Crystallization of Poly(ethylene Terephthalate)," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 17, pp. 235–257, 1979.
- [282] U. Göschel, K. Deutscher, and V. Abetz, "Wide-angle X-ray scattering studies using an area detector: Crystallite orientation in semicrystalline PET structures," *Polymer (Guildf.)*, vol. 37, no. 1, pp. 1–6, 1996.
- [283] E. Bornschlegl and R. Bonart, "Small angle X-ray scattering studies of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate)," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 258, no. 3, pp. 319–331, 1980.
- [284] A. I. Abou-Kandil and A. H. Windle, "The development of microstructure in oriented polyethylene terephthalate (PET) during annealing," *Polymer (Guildf.)*, vol. 48, no. 17, pp. 5069–5079, 2007.
- [285] S. Kimata, T. Sakurai, Y. Nozue, T. Kasahara, N. Yamaguchi, T. Karino, M. Shibayama, and J. Kornfield, "Molecular Basis of Shish-Kebab Morphology in Polymer Crystallization," *Science (80-.)*, vol. 316, pp. 1014–1017, 2007.
- [286] R. H. Somani, L. Yang, L. Zhu, and B. S. Hsiao, "Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts," *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, no. 20, pp. 8587–8623, 2005.
- [287] B. Dolezel and C.-M. Maysenburg, *Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi*, 1. Auflage. München, Wien: Hanser Verlag, 1978.
- [288] J. M. Cox, B. A. Wright, and W. W. Wright, "Thermal degradation of fluorine-containing polymers. Part I. Degradation in vacuum," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 8, no. 6, pp. 2935–2950, 1964.
- [289] J. M. Cox, B. A. Wright, and W. W. Wright, "Thermal degradation of fluorine-containing polymers. Part II. Degradation in oxygen," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 8, no. 6, pp. 2951–2961, 1964.
- [290] J. Yu, L. Sun, C. Ma, Y. Qiao, and H. Yao, "Thermal degradation of PVC: A review," *Waste Manag.*, vol. 48, pp. 300–314, 2016.

- [291] M. Ito and K. Nagai, "Analysis of degradation mechanism of plasticized PVC under artificial aging conditions," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no. 2, pp. 260–270, 2007.
- [292] A. Adams, R. Kwamen, B. Woldt, and M. Graß, "Nondestructive Quantification of Local Plasticizer Concentration in PVC by ¹H NMR Relaxometry," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 36, no. 24, pp. 2171–2175, 2015.
- [293] J. M. Hutchinson, "Physical aging of polymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 20, no. 4, pp. 703–760, 1995.
- [294] Y. Duan, H. Li, L. Ye, and X. Liu, "Study on the thermal degradation of polyoxymethylene by thermogravimetry-fourier transform infrared spectroscopy (TG-FTIR)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 99, no. 6, pp. 3085–3092, 2006.
- [295] G. Ahlblad, D. Forsström, B. Stenberg, B. Terselius, T. Reitberger, and L.-G. Svensson, "Oxidation profiles of polyamide 6, 6 studied by imaging chemiluminescence and FTIR," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 55, pp. 287–293, 1997.
- [296] C. W. Frank, J. L. Koenig, E. D. v. Meerwall, and S. N. Semerak, *Advances in Polymer Science - Spectroscopy: NMR, Fluorescence, FT-IR*, 1. Auflage. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag, 1984.
- [297] P. Y. Han, M. Tani, M. Usami, S. Kono, and R. Kersting, "A direct comparison between terahertz time-domain spectroscopy and far-infrared Fourier transform spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 2357, no. 2001, pp. 24–27, 2001.
- [298] L. Costa, M. P. Luda, and L. Trossarelli, "Ultra high molecular weight polyethylene - II. Thermal- and photo-oxidation," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 58, pp. 41–54, 1997.
- [299] E. Ranzi, M. Dente, T. Faravelli, G. Bozzano, S. Fabini, R. Nava, V. Cozzani, and L. Tognotti, "Kinetic modeling of polyethylene and polypropylene thermal degradation," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 40–41, pp. 305–319, 1997.
- [300] S. De Goede, R. Brüll, H. Pasch, and N. Marshall, "Monitoring thermo-oxidative degradation of polypropylene by CRYSTAF and SEC-FTIR," *Macromol. Symp.*, vol. 193, pp. 35–43, 2003.
- [301] A. Gebhardt, *3D-Drucken*, 2. Auflage. Carl Hanser Verlag, 2016.
- [302] R. Bernstein, D. K. Derzon, and K. T. Gillen, "Nylon 6.6 accelerated aging studies: Thermal-oxidative degradation and its interaction with hydrolysis," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 88, pp. 480–488, 2005.
- [303] D. Forsström and B. Terselius, "Thermo oxidative stability of polyamide 6 films I. Mechanical and chemical characterisation," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 67, pp. 69–78, 2000.
- [304] I. I. Levantovskaya, B. M. Kovarskaya, G. V. Dralyuk, and M. B. Neiman, "Mechanism of thermal oxidative degradation of polyamides," *Polym. Sci. U.S.S.R.*, vol. 6, no. 10, pp. 2089–2095, 1964.
- [305] Y. Shu, L. Ye, and T. Yan, "Study on the Long-Term Thermal-Oxidative Aging Behavior of Polyamide 6," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 110, pp. 945–957, 2008.
- [306] M. A. Schaffer, K. B. McAuley, E. K. Marchildon, and M. F. Cunningham, "Thermal Degradation Kinetics of Nylon 66: Experimental Study and Comparison with Model Predictions," *Macromol. React. Eng.*, vol. 1, pp. 563–577, 2007.

- [307] W. Dong and P. Gijsman, "Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, pp. 1054–1062, 2010.
- [308] C. Jördens, S. Wietzke, M. Scheller, and M. Koch, "Investigation of the water absorption in polyamide and wood plastic composite by terahertz time-domain spectroscopy," *Polym. Test.*, vol. 29, no. 2, pp. 209–215, 2010.
- [309] C. Krebs, M.-A. Avondet, and K. W. Leu, *Langzeitverhalten von Thermoplasten: Alterungsverhalten und Chemikalienbeständigkeit*, 1. Auflage. Hanser Fachbuch, 1998.
- [310] F. Yang, H. Li, L. Cai, F. Lan, and M. Xiang, "Degradation and Stabilization of Co-POM," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 48, no. 5, pp. 530–534, 2009.
- [311] V. M. Archodoulaki, S. Lüftl, T. Koch, and S. Seidler, "Property changes in polyoxymethylene (POM) resulting from processing, ageing and recycling," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, pp. 2181–2189, 2007.
- [312] J. Ertl, T. Brock, O. Mieden, W. Prößdorf, and E. Vogel, "Polyvinylchlorid (PVC)," *Kunststoffe*, vol. 10, pp. 40–46, 2013.
- [313] W. C. Geddes, "Mechanism of PVC Degradation," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 40, no. 1, pp. 177–216, 1967.
- [314] T. T. Nagy, T. Kelen, B. Turcsányi, and F. Tüdös, "Oxidation of Thermally Degraded PVC," *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 5, no. 3, pp. 303–307, 1976.
- [315] T. T. Nagy, T. Kelen, B. Turcsányi, and F. Tüdös, "Initiated Oxidation of Polyenes Formed in the Thermal Degradation of PVC," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 15, pp. 853–864, 1977.
- [316] T. T. Nagy, B. Turcsányi, T. Kelen, and F. Tüdös, "Cross-Linking and Gel Formation in the Thermal Degradation of PVC," *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 5, no. 3, pp. 309–315, 1976.
- [317] R. Benavides, B. M. Castillo, A. O. Castañeda, G. M. López, and G. Arias, "Different thermo-oxidative degradation routes in poly(vinyl chloride)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 73, pp. 417–423, 2001.
- [318] T. T. Nagy, B. Turcsányi, T. Kelen, and F. Tüdös, "On the most significant processes of thermooxidative PVC degradation," *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 7–11, 1978.
- [319] T. Kelen, "Secondary Processes of Thermal Degradation of PVC," *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.*, vol. 12, no. 3, pp. 349–360, 1978.
- [320] F. Rybníkář, "Kristallisation von Polyvinylchlorid," *Die Makromol. Chemie*, vol. 140, pp. 91–107, 1971.
- [321] K. Krekeler and G. Wick, *Polyvinylchlorid – Herstellung, Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung - Teil 1*, 1. Auflage. Hanser Verlag, 1963.
- [322] S. C. Abrahams, R. L. Collin, and W. N. Lipscomb, "The Crystal Structure of Hydrogen Peroxide," *Acta Crystallogr.*, vol. 4, pp. 15–20, 1951.
- [323] W. Kessler, *Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik*, 1.

- Auflage. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [324] M. Janning, "Gefährlicher Weichmacher," *kma - Das Gesundheitswirtschaftsmagazin*, vol. 10, no. 3, pp. 74–76, 2005.
 - [325] World-Health Organization, "Toxicological and Health Aspects of Bisphenol A," in *Report of Joint FAO/WHO Expert Meeting (02-05. Nov.)*, 2010.
 - [326] E. Danzl, K. Sei, S. Soda, M. Ike, and M. Fujita, "Biodegradation of Bisphenol A, Bisphenol F and Bisphenol S in Seawater," pp. 1472–1484, 2009.
 - [327] Umwelt Bundesamt, "Umwelt Probenbank des Bundes." [Online]. Available: <https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/analytes/11055> 07.07.2017. [Accessed: 07-Jul-2017].
 - [328] EVONIK, "Pressemitteilung." [Online]. Available: <http://corporate.evonik.de/de/presse/suche/pages/news-details.aspx?newsid=39104>. [Accessed: 07-Jul-2017].
 - [329] J. L. G. Ribelles, R. Diaz-Calleja, R. Ferguson, and J. M. Cowie, G., "Glass transition and physical ageing in plasticized poly(vinyl chloride)," *Polymer (Guildf.)*, vol. 28, pp. 2262–2266, 1987.
 - [330] W. H. Moore and S. Krimm, "The Vibrational Spectrum of Crystalline Syndiotactic Poly(vinyl)chloride," vol. 306, pp. 491–506, 1974.
 - [331] M. Goldstein, D. Stephenson, and W. F. Maddams, "The far infra-red spectrum of poly(vinyl chloride)," *Polymer (Guildf.)*, vol. 24, pp. 823–826, 1983.
 - [332] L. Audouin, B. Dalle, G. Metzger, and J. Verdu, "Thermal aging of plasticized PVC. II. Effect of plasticizer loss on electrical and mechanical properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 45, no. 12, pp. 2097–2103, 1992.
 - [333] A. P. Tüzüm Demir and S. Ulutan, "Migration of Phthalate and Non-Phthalate Plasticizers Out of Plasticized PVC Films into Air," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 128, pp. 1948–1961, 2013.
 - [334] T. Kovacic and Z. Mrklic, "The kinetic parameters for the evaporation of plasticizers from plasticized poly (vinyl chloride)," *Thermochim. Acta*, vol. 381, pp. 49–60, 2002.
 - [335] W. Withayachumnankul, H. Lin, S. P. Micken, B. M. Fischer, and D. Abbott, "Analysis of Measurement Uncertainty in THz-TDS," in *Photonic Materials Devices and Applications II*, 2007, vol. 6593, pp. 659326-1-659326-18.
 - [336] A. Soltani, T. Probst, S. F. Busch, M. Schwerdtfeger, E. Castro-Camus, and M. Koch, "Error from delay drift in terahertz attenuated total reflection spectroscopy," *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves*, vol. 35, no. 5, pp. 468–477, 2014.
 - [337] N. Vieweg, F. Rettich, A. Deninger, H. Roehle, R. Dietz, T. Göbel, and M. Schell, "Terahertz-time domain spectrometer with 90 dB peak dynamic range," *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves*, vol. 35, no. 10, pp. 823–832, 2014.
 - [338] Z. Tadmor, "Molecular orientation in injection molding," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 18, no. 6, pp. 1753–1772, 1974.

Liste der Veröffentlichungen

Beiträge in Fachzeitschriften

S. Sommer, S. Wietzke, M. Koch: „Was Terahertzwellen enthüllen“, in Lebensmittelindustrie und Milchwirtschaft - Deutsche Molkereizeitung, 135. Jahrgang, November 2014.

T. Prost, S. Sommer, A. Soltani, E. Kraus, B. Baudrit, G. E. Town, M. Koch: „Monitoring the polymerization of two-component epoxy adhesives using a Terahertz Time Domain reflection system“, in Journal of Infrared Milli Terahertz Waves, 36:569-577, 2015.

S. Sommer, T. Raidt, B. M. Fischer, F. Katzenberg, J. C. Tiller, M. Koch: „THz-spectroscopy on High Density Polyethylene with Different Crystallinity“, in Journal of Infrared Milli Terahertz Waves, 37: 189-197, 2016.

S. Sommer, T. Probst, E. Kraus, B. Baudrit, G. E. Town, M. Koch: „Cure Monitoring of Two-Component Epoxy Adhesives by Terahertz Time-Domain Spectroscopy“, in Polymer Science Series B, Vol. 58, No. 6, pp. 769-776, 2016.

Beiträge zu Konferenzen

S. Sommer, T. Probst, J. C. Balzer, M. Koch: „Monitoring the curing process of adhesives with terahertz TDS and QTDS“, German THz Conference 2015, 8.-10. Juni 2015 in Dresden, Deutschland.

A. Soltani, T. Probst, S. Sommer, M. Koch: „Curing monitoring of two-component epoxy adhesives at THz frequencies“, IRMMW-THz, 23.-28. August 2015 in Hong Kong, China.

S. Sommer, A. Winkel, S. Engelbrecht, K. H. Tybussek, S. Böhm, J. C. Balzer, B. M. Fischer: „Terahertz Spectroscopy of Aged Epoxy Polymers“, German THz Conference 2017, 29. - 31. März 2017 in Bochum, Deutschland.

S. Sommer, A. Winkel, S. Engelbrecht, K. H. Tybussek, S. Böhm, J. C. Balzer, M. Koch, B. M. Fischer: „*Terahertz Spectroscopy of Aged Epoxy Resin Adhesive*“, 9+ TeraHertz Days, 12.-15. Juni 2017 in Dunkerque, Frankreich.

S. Sommer, J. C. Balzer, B. M. Fischer, M. Koch: „*Thermo-oxidative Degradation of Poly(vinyl)chloride investigated with THz-spectroscopy*“, Mittelhessischer Materialforschungstag 2017, 28. Juni 2017 in Gießen, Deutschland.

A. Winkel, S. Sommer, M. Kahlmeyer, J. C. Balzer, B. Fischer, M. Koch, S. Böhm: „*Aging condition determination of bonded joints by THz spectroscopy*“, AB2017, 4th international Conference on Structural Adhesive Bonding, 6. - 7. Juli 2017 in Porto, Portugal.

S. Sommer, T. Raidt, A. Engel, J. C. Balzer, B. M. Fischer, F. Katzenberg, J. C. Tiller, M. Koch: „*Investigating the Crystallinity of Poly(butylene)terephthalate (PBT) – Correlation between THz-TDS Measurements and X-ray Scattering Data*“, IRMMW-THz 2017, 27. August - 01. September 2017 in Cancun, Mexiko.

S. Sommer, A. Winkel, S. Engelbrecht, K. H. Tybussek, S. Böhm, J. C. Balzer, B. M. Fischer: „*Terahertz Spectroscopy of Aged Epoxy Polymers*“, DVSPM (Danube Vltava Sava Polymer Meeting) 2017, 05. - 08. September 2017 in Wien, Österreich.

Beiträge zu Symposien

S. Sommer, M. Koch: „*Einsatz der Terahertztechnologie zur Qualitätskontrolle in der Süßwarenindustrie*“, Tagung des AK Qualitätsmanagement des BDSI, 11. November 2013 in Bonn, Deutschland.

S. Sommer, M. Koch: „Terahertztechnologie: Chancen für die Verpackungs- und Lebensmittelindustrie“, ZLV Verpackungssymposium, 18.-19. September 2014 in Kempten, Deutschland.

S. Sommer: „*Terahertztechnologie – neuartiges, zerstörungsfreies Prüfverfahren für Kunststoffteile*“, Technologietage der Firma Günther-Heisskanaltechnik, 11. - 12. November 2015 in Frankenberg (Eder), Deutschland.

Wissenschaftlicher Werdegang

| | |
|-----------------------|--|
| Okt. 2013 – heute | Promotionsstudium in der AG Experimentelle Halbleiterphysik, Prof. Dr. M. Koch mit dem Schwerpunkt Terahertz-Spektroskopie an Polymeren |
| Okt. 2011 – Sep. 2013 | Studium der Physik (Master of Science) Philipps Universität Marburg, Fachbereich Physik Vertiefung: Halbleiterphysik, Oberflächenphysik, Neurophysik, Materialwissenschaften Abschlussarbeit: „Untersuchung von 2K-Epoxydharzklebstoffsystemen mittels THz-Spektroskopie“ |
| Okt. 2008 – Sep. 2011 | Studium der Physik (Bachelor of Science) Philipps Universität Marburg, Fachbereich Physik Vertiefung: Allgemeine Physik Abschlussarbeit: Industrieprojekt über „Schichttechnologische Thermofühler für innovative Heißkanaldüsen“ |
| 1995-2008 | Gymnasium, Edertalschule Frankenberg |
| 1995-1999 | Grundschule Ernsthäusen |